



Epuration fine des biogaz en vue d'une valorisation énergétique en pile à combustible de type SOFC : Adsorption de l'octaméthylcyclotétrasiloxane et du sulfure d'hydrogène

Léa Sigot

► To cite this version:

Léa Sigot. Epuration fine des biogaz en vue d'une valorisation énergétique en pile à combustible de type SOFC : Adsorption de l'octaméthylcyclotétrasiloxane et du sulfure d'hydrogène. Environnement et Société. INSA de Lyon, 2014. Français. NNT : 2014ISAL0098 . tel-01149080

HAL Id: tel-01149080

<https://theses.hal.science/tel-01149080>

Submitted on 6 May 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse

Épuration fine des biogaz en vue d'une valorisation énergétique en pile à combustible de type SOFC – Adsorption de l'octaméthylcyclotétrasiloxane et du sulfure d'hydrogène.

Présentée devant

L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

Pour obtenir le grade de

Docteur

Formation Doctorale : Science et Technique du Déchet

École Doctorale : Ecole doctorale de Chimie de Lyon

Par

Léa Sigot

Soutenue le 20 Octobre 2014, devant la commission d'examen

Jury

| | | |
|-------------------------------|---------------------|---|
| <i>Directeur de thèse</i> | Belkacem Benadda | Professeur, INSA-Lyon/LGCIE |
| <i>Co-directrice de thèse</i> | Gaëlle Ducom | Maître de Conférences, INSA de Lyon/LGCIE |
| <i>Rapporteur</i> | Jean-Louis Fanlo | Professeur, École des Mines d'Alès/LGEI |
| <i>Examineur</i> | Patrick Germain | Professeur, INSA-Lyon/LGCIE |
| <i>Examineur</i> | Christian Jallut | Professeur, Université Claude Bernard Lyon 1/LAGEP |
| <i>Rapporteur</i> | Marie-Hélène Manéro | Professeur, Université Paul Sabatier Toulouse III/LGC |
| <i>Examineur</i> | Vincent Paradowski | Ingénieur, CRIGEN/GDF-Suez |
| <i>Examineur</i> | Carlos Peregrina | Docteur, CIRSEE/Suez-Environnement |

Thèse préparée au Laboratoire de Génie Civil et Ingénierie Environnementale

LGCIE

Université de Lyon

Sommaire

| | |
|---|-----|
| Sommaire..... | 3 |
| Liste des Écoles Doctorales Quinquennal 2011–2015, INSA Direction de la Recherche..... | 4 |
| Résumé | 5 |
| Abstract..... | 6 |
| Remerciements..... | 7 |
| Communications scientifiques..... | 9 |
| Table des matières..... | 10 |
| Liste des figures | 15 |
| Liste des tableaux | 19 |
| Abréviations..... | 21 |
| Nomenclature | 23 |
| Introduction..... | 27 |
| Chapitre 1 : Etat de l’art – Du biogaz à sa valorisation énergétique : l’enjeu de l’épuration..... | 31 |
| Chapitre 2 : Démarche expérimentale – Matériels et méthodes..... | 93 |
| Chapitre 3 : Traitement d’affinage par adsorption : essais au laboratoire sur gaz synthétique | 105 |
| Chapitre 4 : Hypothèses sur les mécanismes d’adsorption..... | 143 |
| Chapitre 5 : Modélisation de l’adsorption GS + D4 | 185 |
| Chapitre 6 : Vers un dimensionnement pilote et industriel | 201 |
| Conclusions & Perspectives | 221 |
| Annexes..... | 227 |
| Annexe 1 | 227 |
| Annexe 2 | 228 |
| Annexe 3 | 229 |
| Annexe 4 | 230 |
| Annexe 5 | 231 |
| Références bibliographiques | 232 |

Liste des Écoles Doctorales

Quinquennal 2011–2015, INSA Direction de la Recherche

| SIGLE | ECOLE DOCTORALE | NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE |
|------------------|---|--|
| CHIMIE | CHIMIE DE LYON http://www.edchimie-lyon.fr Sec : Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3 ^e étage 04.72.43.80.46 INSA : R. GOURDON | M. Jean Marc LANCELIN Université de Lyon – Collège Doctoral Bât ESCPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43.13.95 directeur@edchimie-lyon.fr |
| E.E.A. | ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://edeea.ec-lyon.fr Sec : M.C. HAVGOUDOUKIAN eea@ec-lyon.fr | M. Gérard SCORLETTI Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18.60.97 – Fax : 04.78.43.37.17 Gerard.scorletti@ec-lyon.fr |
| E2M2 | EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION http://e2m2.universite-lyon.fr Sec : Safia AIT CHALAL Bat Darwin - UCB Lyon 1 04.72.43.28.91 INSA : H. CHARLES | Mme Gudrun BORNETTE CNRS UMR 5023 LEHNA Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Forel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 06.07.53.89.13 e2m2@univ-lyon1.fr |
| EDISS | INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE http://www.ediss-lyon.fr Sec : Safia AIT CHALAL Hôpital Louis Pradel - Bron 04.72.68.49.09 INSA : M. LAGARDE Safia.ait-chalal@univ-lyon1.fr | Mme Emmanuelle CANET-SOULAS INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1 Bâtiment IMBL 11 avenue Jean Capelle INSA de Lyon 696621 Villeurbanne Tél : 04.72.68.49.09 – Fax : 04.72.68.49.16 Emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr |
| INFOMATHS | INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES http://infomaths.univ-lyon1.fr Sec : Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3 ^e étage infomaths@univ-lyon1.fr | Mme Sylvie CALABRETTO LIRIS – INSA de Lyon Bat Blaise Pascal 7 avenue Jean Capelle 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43.80.46 – Fax : 04.72.43.16.87 Sylvie.calabretto@insa-lyon.fr |
| Matériaux | MATERIAUX DE LYON http://ed34.universite-lyon.fr Sec : M. LABOUNE PM : 71.70 – Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry Ed.materiaux@insa-lyon.fr | M. Jean-Yves BUFFIERE INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43.83.18 – Fax 04.72.43.85.28 Jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr |
| MEGA | MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE http://mega.universite-lyon.fr Sec : M. LABOUNE PM : 71.70 – Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry mega@insa-lyon.fr | M. Philippe BOISSE INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43.71.70 – Fax : 04.72.43.72.37 Philippe.boisse@insa-lyon.fr |
| ScSo | ScSo* http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/ Sec : Viviane POLSINELLI Brigitte DUBOIS INSA : J.Y. TOUSSAINT | Mme Isabelle VON BUELTZINGLOEWEN Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.77.23.86 – Fax : 04.37.28.04.48 viviane.polsinelli@univ-lyon2.fr |

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Résumé

Les composés traces présents dans les biogaz sont un frein à leur valorisation énergétique. Trois familles ont été identifiées comme particulièrement nocives pour les catalyseurs des reformeurs externes et pour l'anode des piles à combustible de type SOFC : les composés soufrés, siliciés et chlorés. Un traitement poussé du biogaz est donc indispensable pour une telle application.

Ce travail à caractère expérimental s'intéresse au développement d'un système de traitement d'affinage destiné à l'adsorption de ces composés. Des matériaux adsorbants ont été sélectionnés pour leur efficacité dans l'élimination du sulfure d'hydrogène (H_2S – composé soufré), de l'octaméthylcyclotétrasiloxane (D4 – composé silicié) et du *cis*-1,2-dichloroéthène ($C_2H_2Cl_2$ – composé chloré), molécules cibles représentatives des trois familles préjudiciables. La zéolithe étudiée présente la meilleure efficacité d'élimination de l' H_2S , tandis que le gel de silice est plus adapté à l'adsorption du D4. Une étude paramétrique a mis en évidence l'influence de la hauteur de lit d'adsorbant, de la concentration en polluant, du débit de gaz, de la présence de composés traces en mélange et de l'humidité sur les performances épuratoires. Des essais sur un biogaz brut d'installation de stockage de déchets non dangereux ont montré qu'il est possible de maintenir une concentration en H_2S sous le seuil de tolérance de 1 ppmv $_{H_2S}$ du reformeur.

En s'appuyant sur des caractérisations physico-chimiques des adsorbants, des hypothèses concernant les mécanismes de rétention ont été proposées pour les couples zéolithe + H_2S et gel de silice + D4. L' H_2S est adsorbé puis oxydé en soufre élémentaire à la surface de la zéolithe. Lors de l'adsorption sur gel de silice, le D4 semble polymériser en surface. Ces deux phénomènes empêchent la régénération des adsorbants.

Une première approche de modélisation des phénomènes d'adsorption pour le couple gel de silice + D4 a permis de déterminer le coefficient global de transfert de masse. Les courbes de percée obtenues expérimentalement pour différentes masses d'adsorbant ont été simulées avec succès.

Des « règles de dimensionnement » ont été proposées pour un dimensionnement industriel d'un traitement d'affinage pour une valorisation en SOFC. L'analyse technico-économique a montré que la filière SOFC envisagée est viable techniquement, mais pas économiquement, la technologie SOFC étant encore trop coûteuse par rapport aux techniques de valorisation conventionnelles. Toutefois, la solution semble prometteuse d'un point de vue environnemental.

Mots-clefs :

- Biogaz
- Valorisation énergétique
- Pile à combustible, SOFC
- Épuration des biogaz
- Adsorption
- Courbe de percée
- Mécanismes d'adsorption
- sulfure d'hydrogène (H_2S)
- Octaméthylcyclotétrasiloxane (D4), composés organiques volatils du silicium (COVSi)
- *Cis*-1,2-dichloroéthène
- Zéolithe
- Gel de silice
- Charbon actif
- Charbon actif imprégné

Abstract

Biogas energy use is hampered by the presence of trace compounds. Three contaminant families are particularly detrimental for external reforming catalysts and solid oxide fuel cell (SOFC) anodes: sulfur-containing compounds, volatile organic silicon compounds (VOSiC) and chlorinated compounds. Therefore, a thorough biogas treatment is necessary for such an application.

This experimental work deals with the development of a polishing treatment for the adsorption of these contaminants. Adsorbents were selected for their efficiency to remove hydrogen sulfide (H_2S – sulfur-containing compound), octamethylcyclotetrasiloxane (D4 – VOSiC) and *cis*-1,2-dichloroéthane ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ – chlorinated compound), molecules representative of the three harmful families. The studied zeolite showed the best efficiency for H_2S removal whereas silica gel performed best for D4 adsorption. A parametric study highlighted the influence of adsorbent bed height, contaminant concentration, gas flow rate, the presence of contaminants in mixture and humidity on purification performance. Adsorption tests with a raw landfill biogas showed that it is possible to guarantee an H_2S concentration below the 1 ppmv_{H₂S} tolerance limit of the reformer.

Using adsorbent physicochemical characterizations, hypothesis about retention mechanisms were proposed for the couples zeolite + H_2S and silica gel + D4. H_2S is adsorbed and then oxidized into elemental sulfur at the surface of the zeolite. During the adsorption on silica gel, D4 seems to polymerize on the surface. These two phenomena prevent the regeneration of the adsorbents.

A first modeling approach of the adsorption phenomena involved for the couple silica gel + D4 allowed the determination of the global mass transfer coefficient. Experimental breakthrough curves obtained for different masses of adsorbent were successfully simulated.

Some “dimensioning rules” were proposed for the industrial design of a polishing treatment able to produce a biogas with the quality required to feed an SOFC. The techno-economic analysis showed that the SOFC solution is technically feasible but not economically viable because SOFC technology is still too costly compared to conventional conversion devices. However, the solution seems promising from an environmental point of view.

Keywords:

- Biogas
- Energy recovery
- Fuel cell, SOFC
- Biogas purification
- Adsorption
- Breakthrough curve
- Adsorption mechanisms
- Hydrogen sulfide (H_2S)
- Octamethylcyclotetrasiloxane (D4), volatile organic silicon compounds (VOSiC)
- *Cis*-1,2-dichloroethene
- Zeolite
- Silica gel
- Activated carbon
- Impregnated activated carbon

Remerciements

Quand on en arrive à la rédaction des remerciements du mémoire, c'est qu'une grande étape « de la vie » vient de s'achever.

Une première pensée pour l'ensemble de l'équipe DEEP du LGCIE, qui m'a chaleureusement accueillie. J'ai eu la chance de participer à la naissance de DEEP, dont les thématiques me tiennent vraiment à cœur, et à qui je souhaite longue vie – Bravo notamment à Rémy et Pierre pour votre implication et votre écoute.

Naturellement, Gaëlle, je te remercie de m'avoir débauchée de mon précédent poste de chef de projets pour partager cette expérience unique. Sans toi, cette aventure n'aurait pu exister. J'ai eu plaisir à travailler avec toi qui es toujours disponible, attentionnée et présente dans les moments de doutes. J'ai apprécié la confiance que tu m'as accordée dès le début du projet. Tu as été un excellent chef d'orchestre et j'espère que d'autres auront la chance d'en profiter. J'espère sincèrement que nous aurons l'occasion de partager ensemble de nouvelles discussions scientifiques... et d'autres soirées spectacles.

Inévitablement, je profite également de ces remerciements pour saluer Belkacem, mon co-directeur de thèse.

Motivante, rien n'aurait été ainsi sans le dynamisme et l'enthousiasme de la Team Biogaz : Hélène, Gaëlle, Marta, Hassen, Patrick, Vincent, Juan-Carlos, Charly, gardez cette ambiance de travail propice aux idées et discussions.

Mon cher Patrick, notre « Papa biogaz », je souhaite te témoigner ma reconnaissance pour la « culture biogaz » que tu m'as transmise, pour ton « feeling » et ta porte toujours ouverte aux échanges. Tu m'as aidée dans mon cheminement, et sans toi, ce travail ne serait pas ce qu'il est devenu. Tout simplement merci pour tes idées lumineuses, ton éternel enthousiasme, ta disponibilité incroyable et ton précieux soutien au cours de cette thèse. A mon arrivée, tu ne voulais pas encadrer de nouveau « thésard »... au final je termine mon doctorat avant ton départ ! C'est grâce à des personnes passionnées comme toi qu'on aime la recherche.

Evidemment, un grand coup de chapeau à Nathalie, la fée des commandes et des contrats.

N'oublions pas Hervé et Richard, les lutins des manips.

Sans nul doute, à chaque épreuve son jury : merci à Marie-Hélène Manéro et Jean-Louis Fanlo d'avoir pertinemment joué le rôle de rapporteurs, à Carlos et Vincent d'avoir apporté leur vision d'« industriels » tout au long de cette collaboration, à Christian Jallut pour ses conseils éclairés en modélisation. Je n'oublierai jamais cette journée de soutenance riche en discussions et émotions. Je garderai aussi en mémoire les précieux conseils de préparation à la soutenance : merci aux « testeurs » !

Epanouissement en recherche mais aussi, à mon grand plaisir, en enseignement en GEN. Une spéciale dédicace aux élèves-ingénieurs que j'ai côtoyés, et un immense merci à l'équipe pédagogique motivée qui m'a offert cette opportunité, en particulier à Fred, Hassen, Stef et Jocelyne.

Manifestement, pas d'ambiance sans une équipe de doctorants motivée ! Je tiens à faire un clin d'œil spécial à mes deux co-doctorantes, Boram et Lorena, avec qui j'ai partagé ce bout de chemin parfois sinueux, d'autres fois lumineux. Je remercie aussi « l'ancienne génération » de m'avoir « adoptée » et transmis les « bonnes pratiques de laboratoire » : Baptiste, Claire, Aurélie, Julien, et la « nouvelle génération » de prendre efficacement la relève ! Bravo à ma co-bureau, Xun, pour sa bonne humeur, sa spontanéité et sa curiosité. Bon vent à mes deux inséparables acolytes et amies : Marta et Sara.

Escapades, acro, bad, rando, ski, VTT, spectacles, petites bouffes, jeux, soirées conviviales : dans une thèse, tout est question d'équilibre. Merci les amis d'avoir contribué à ce délicat dosage.

Rcherche scientifique mais aussi recherche de soi : merci Pierre pour ton écoute et ta sérénité rassurante, Hassen pour tes multiples conseils lors de nos agréables discussions matinales, Fanny pour ton attention toujours délicate et tes encouragements, et à tous ceux qui, au détour d'un couloir, d'une porte entrouverte, d'un café, d'un repas m'ont aidé à dessiner mon avenir.

C'est un soutien incontestable à toute épreuve : Maman, Papa, merci de tout mon cœur pour le parcours que vous m'avez offert et votre inconditionnelle présence dans les moments agréables comme délicats.

Irremplaçable, chercheur, formateur, jongleur, scientifique, circassien, acrobate, sportif, raideur, bosseur, joueur, rigoureux, amoureux des mots et de la nature, d'Artagnan, moustachu, voyageur, une page se tourne après avoir franchi la ligne d'arrivée ex-aequo, mais l'aventure continue à tes côtés, Sylvain.

A tous ceux qui de prêt ou de loin ont contribué à cette belle aventure ...

Merci à tous.

Communications scientifiques

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont donné lieu à plusieurs publications et communications scientifiques listées ci-dessous.

Publications :

L. Sigot, G. Ducom, B. Benadda, C. Laboure, *Adsorption of octamethylcyclotetrasiloxane on silica gel for biogas purification*. Fuel 135 (2014) 205-209.

L. Sigot, G. Ducom, B. Belkacem, F. Lebovits, V. Paradowski, C. Laboure, *Épuration des biogaz par adsorption en vue d'une valorisation énergétique en pile à combustible de type SOFC*. Déchets Sciences et Techniques 67 (2014) 21-27

Communications orales, congrès internationaux avec actes :

L. Sigot, G. Ducom, B. Benadda, F. Lebovits, V. Paradowski, C. Peregrina, M. Crest, *Biogas purification for SOFC application*. WasteEng 2012, 4th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation, 10-13 septembre 2012, Porto, Portugal.

L. Sigot, G. Ducom, B. Benadda, F. Lebovits, V. Paradowski, C. Laboure, *Biogas trace compounds adsorption for SOFC application*. Sardinia 2013, 14th International Waste Management and Landfill Symposium, 30 septembre - 4 octobre 2013, Santa Margherita di Pula, Italie.

Communications par poster, congrès international avec actes :

L. Sigot, G. Ducom, B. Benadda, F. Lebovits, V. Paradowski, C. Laboure, *Biogas purification: trace compounds adsorption for SOFC applications*. AD13, 13th World Congress on Anaerobic Digestion – Recovering (bio) Resources for the World, 25-28 juin 2013, Santiago de Compostela, Espagne. Poster sélectionné parmi les 39 meilleurs posters du congrès.

Communication par poster, congrès national avec actes :

L. Sigot, G. Ducom, B. Benadda, F. Lebovits, V. Paradowski, *Adsorption des composés traces du biogaz pour une valorisation en SOFC*. SFGP 2013, XIV^e congrès de la Société Française de Génie des Procédés – Les sciences du Génie des Procédés pour une Industrie Durable, 8-10 octobre 2013, Lyon.

Autres communications :

Journées Recherche et Industrie – Biogaz et Méthanisation, organisées par le Club Biogaz et l'INSA de Lyon, 8-9 février 2012, Lyon : communication orale.

Journée scientifique CODEGEPR 2012, 18 octobre 2012, Saint-Étienne : 2nd prix de la meilleure short communication et poster.

Pollutec 2012, 27-30 novembre 2012, Lyon : Poster de présentation du projet Pile-Eau-Biogaz.

Journées Recherche et Industrie – Biogaz et Méthanisation, organisées par le Club Biogaz et l'INRA de Narbonne, 16-18 octobre 2013, Narbonne : poster.

Table des matières

| | |
|---|----|
| Introduction | 27 |
| Chapitre 1 : Etat de l'art – Du biogaz à sa valorisation énergétique : l'enjeu de l'épuration | 31 |
| I. Les biogaz | 31 |
| I.1. Nature et origine des biogaz..... | 31 |
| I.1.1. Qu'est-ce que le biogaz ? | 31 |
| I.1.2. Mécanismes de formation : la méthanisation | 31 |
| I.1.3. Sources de production et composition | 32 |
| I.1.4. Gisement de biogaz en Europe | 33 |
| I.2. Valorisation énergétique des biogaz | 35 |
| I.2.1. Enjeux..... | 35 |
| I.2.2. Voies et techniques de valorisation | 36 |
| I.3. Impact de la composition du biogaz sur la valorisation en SOFC | 46 |
| I.3.1. Les majeurs | 46 |
| I.3.2. Les mineurs | 46 |
| II. Épuration des biogaz | 52 |
| II.1. Techniques d'élimination des principaux polluants des biogaz : généralités et principes | 52 |
| II.1.1. Refroidissement | 53 |
| II.1.2. Adsorption..... | 53 |
| II.1.3. Absorption gaz-liquide | 57 |
| II.1.4. Procédés biologiques | 58 |
| II.1.5. Procédés membranaires | 60 |
| II.2. Elimination de l'eau | 60 |
| II.2.1. Refroidissement | 60 |
| II.2.2. Absorption dans du glycol..... | 61 |
| II.2.3. Adsorption..... | 61 |
| II.3. Elimination des composés soufrés du biogaz | 61 |
| II.3.1. Absorption gaz/liquide..... | 61 |
| II.3.2. Adsorption..... | 63 |
| II.3.3. Procédés membranaires | 66 |
| II.3.4. Désulfuration biologique..... | 67 |
| II.4. Elimination des COVSi..... | 69 |
| II.4.1. Refroidissement | 69 |
| II.4.2. Absorption..... | 71 |
| II.4.3. Adsorption..... | 73 |
| II.4.4. Techniques marginales | 81 |

| | | |
|---|---|-----|
| II.5. | Elimination des halogénés et autres composés organiques volatils | 83 |
| II.5.1. | Traitements couplés à l'élimination du CO ₂ (enrichissement) | 83 |
| II.5.2. | Quelques résultats et solutions commerciales..... | 83 |
| II.6. | Elimination simultanée des composés traces du biogaz | 85 |
| II.7. | Synthèse | 86 |
| III. | Bilan et orientation des travaux..... | 90 |
| III.1. | Synthèse de l'étude bibliographique..... | 90 |
| III.2. | Choix de la filière de traitement..... | 90 |
| III.3. | Verrous scientifiques et techniques de l'étude..... | 90 |
| Chapitre 2 : Démarche expérimentale – Matériels et méthodes..... | | 93 |
| I. | Choix des polluants cibles | 93 |
| I.1. | Nature des polluants | 93 |
| I.2. | Concentrations en polluants..... | 94 |
| II. | Choix et caractérisation des adsorbants | 94 |
| II.1. | Analyse élémentaire | 95 |
| II.2. | Contenu en soufre | 96 |
| II.3. | Surface spécifique et porosité | 96 |
| II.4. | pH du lixiviat | 97 |
| II.5. | Taux d'humidité et taux de cendre..... | 98 |
| III. | Dispositif expérimental | 98 |
| III.1. | Mélangeur-diluteur : production d'un gaz synthétique pollué | 99 |
| III.2. | Colonne d'adsorption | 100 |
| III.3. | Analyse chromatographique en phase gazeuse | 100 |
| III.3.1. | Appareillage | 101 |
| III.3.2. | Méthodes..... | 102 |
| Chapitre 3 : Traitement d'affinage par adsorption : essais au laboratoire sur gaz synthétique | | 105 |
| I. | Préambule | 105 |
| II. | Sélection des adsorbants adaptés à l'élimination de chaque polluant..... | 107 |
| II.1. | H ₂ S..... | 108 |
| II.2. | D4..... | 110 |
| II.3. | C ₂ H ₂ Cl ₂ | 112 |
| II.4. | Synthèse | 113 |
| III. | Evaluation des coefficients de transfert de masse externe | 114 |
| IV. | Etude paramétrique | 116 |
| IV.1. | Hauteur de lit..... | 116 |
| IV.1.1. | H ₂ S..... | 117 |
| IV.1.2. | D4..... | 119 |
| IV.2. | Concentration | 122 |

| | |
|---|-----|
| IV.3. Débit | 123 |
| IV.4. Température | 125 |
| IV.4.1. Z + H ₂ S | 126 |
| IV.4.2. GS + D4 | 126 |
| IV.5. Mélange | 128 |
| IV.5.1. H ₂ S + D4 | 128 |
| IV.5.2. H ₂ S + C ₂ H ₂ Cl ₂ | 129 |
| IV.6. Humidité | 129 |
| IV.6.1. Eau seule | 130 |
| IV.6.2. H ₂ S + eau | 131 |
| IV.6.3. D4 + eau | 135 |
| IV.6.4. Synthèse | 137 |
| IV.7. Régénération thermique | 138 |
| IV.7.1. Z + H ₂ S | 138 |
| IV.7.2. GS + D4 | 139 |
| IV.8. Synthèse | 140 |
| Chapitre 4 : Hypothèses sur les mécanismes d'adsorption | 143 |
| I. Caractérisation des adsorbants | 143 |
| I.1. Potentiel redox | 143 |
| I.2. Analyse du soufre total en solution et des ions sulfates | 143 |
| I.3. Thermogravimétrie – Analyse calorimétrique différentielle | 144 |
| I.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier | 145 |
| I.5. Thermo-désorption | 146 |
| I.6. Microscopie électronique en transmission – Spectroscopie X à dispersion d'énergie | 146 |
| I.7. Microscopie électronique à balayage | 146 |
| II. Résultats et hypothèses sur les mécanismes d'adsorption | 147 |
| II.1. Zéolithe et H ₂ S | 148 |
| II.1.1. Analyse élémentaire | 148 |
| II.1.2. Contenu en soufre total | 149 |
| II.1.3. pH du lixiviat | 149 |
| II.1.4. Potentiel redox | 151 |
| II.1.5. Analyse du soufre total en solution et des ions sulfates | 152 |
| II.1.6. Surface spécifique et porosité | 154 |
| II.1.7. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) | 156 |
| II.1.8. Thermo-désorption | 158 |
| II.1.9. Thermogravimétrie – Analyse calorimétrique différentielle (TG-ACD) | 160 |
| II.1.10. Microscopie électronique en transmission – Spectroscopie X à dispersion d'énergie (MET + EDXS) | 165 |

| | |
|--|-----|
| II.1.11. Conclusions | 167 |
| II.2. Gel de silice et D4 | 170 |
| II.2.1. Analyse élémentaire | 170 |
| II.2.2. pH du lixiviat | 170 |
| II.2.3. Surface spécifique et porosité | 170 |
| II.2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB) | 171 |
| II.2.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) | 172 |
| II.2.6. Thermo-désorption..... | 175 |
| II.2.7. Thermogravimétrie – Analyse calorimétrique différentielle (TG-ACD) | 177 |
| II.2.8. Conclusions | 181 |
| Chapitre 5 : Modélisation de l’adsorption GS + D4 | 185 |
| I. Isotherme d’adsorption..... | 185 |
| I.1. Matériels et méthodes | 185 |
| I.1.1. Dispositif expérimental | 185 |
| I.1.2. Protocole expérimental | 186 |
| I.2. Résultats | 187 |
| I.2.1. Isotherme expérimentale | 187 |
| I.2.2. Représentation de l’isotherme | 188 |
| I.2.3. Limites et incertitudes | 189 |
| II. Modélisation des courbes de percée | 190 |
| II.1. Description du modèle et hypothèses..... | 190 |
| II.1.1. Mise en équations du système continu | 191 |
| II.1.2. Discrétisation du système d’équation | 194 |
| II.2. Simulations des courbes de percée | 195 |
| II.2.1. Ajustement des paramètres du modèle | 195 |
| II.2.2. Validation du modèle..... | 198 |
| III. Conclusions..... | 199 |
| Chapitre 6 : Vers un dimensionnement pilote et industriel | 201 |
| I. Essais d’adsorption sur biogaz réel d’ISDND | 201 |
| I.1. Dispositif expérimental..... | 202 |
| I.2. Zéolithe | 203 |
| I.3. Charbon actif imprégné..... | 204 |
| I.4. Synthèse et préconisations..... | 207 |
| II. Conception d’un pilote de traitement en vue d'une démonstration sur site | 207 |
| III. Dimensionnement industriel..... | 210 |
| III.1. Définition de la filière de traitement..... | 210 |
| III.2. Exemple de dimensionnement..... | 212 |
| III.3. Analyse économique et environnementale | 214 |

| | |
|---|-----|
| III.3.1. Analyse économique | 214 |
| III.3.2. Analyse environnementale | 217 |
| IV. Conclusion | 218 |
| Conclusions & Perspectives | 221 |
| Annexes..... | 227 |
| Annexe 1 | 227 |
| Annexe 2 | 228 |
| Annexe 3 | 229 |
| Annexe 4 | 230 |
| Annexe 5 | 231 |
| Références bibliographiques | 232 |

Liste des figures

| | |
|--|-----|
| Figure 1 : Illustration du plan de la thèse | 29 |
| Figure 2 : Répartition des sources d'émission de méthane (rejets atmosphériques) d'origine naturelle et anthropique dans le monde | 32 |
| Figure 3 : Production d'énergie primaire à partir de biogaz dans les pays de l'Union européenne à la fin 2011 (estimation en ktep) avec les parts respectives de chaque filière [EurObserv'ER, 2012] | 34 |
| Figure 4 : La méthanisation dans le cycle court du carbone [Bollon, 2012]..... | 36 |
| Figure 5 : Principe de fonctionnement d'une pile à combustible [Lefèbvre-Joud, 2011] | 39 |
| Figure 6 : Types de piles à combustible (PAC) en fonction de leur puissance et température de fonctionnement [Lefèbvre-Joud, 2011]..... | 41 |
| Figure 7 : Principe de fonctionnement d'une SOFC utilisant l'hydrogène comme gaz combustible et l'oxygène de l'air comme comburant [ANR PILE-EAU-BIOGAZ, 2011] | 42 |
| Figure 8 : Structure microporeuse des zéolithes (en rouge : les atomes de Si ou Al, en gris : les atomes d'oxygène) [Wikipédia]..... | 55 |
| Figure 9 : Représentation schématique des phénomènes d'adsorption dans une structure poreuse – Adapté de Le Cloirec [2003]..... | 56 |
| Figure 10 : Représentation schématique des différents modes de transfert de masse impliqués dans le processus d'adsorption..... | 57 |
| Figure 11 : Schémas de principe des configurations classiques de traitements biologiques – Adapté de [Pré et al., 2004] | 58 |
| Figure 12 : Taux d'élimination théorique du silicium total en fonction de la température de refroidissement et de la concentration en silicium dans le gaz brut (considéré comme un gaz parfait avec les siloxanes en proportions représentatives d'un biogaz d'ISDND (D4 : 61 %, D5 : 16 %, L2 : 16 %, D3 : 4,4 %, L3 : 2,2 % et L4 : 0,4 %) pour seule source de silicium) [Ajhar et al., 2010]..... | 70 |
| Figure 13 : Schéma de la filière de traitement envisagée | 90 |
| Figure 14 : Photographie des 4 adsorbants étudiés | 95 |
| Figure 15 : Schéma du dispositif expérimental..... | 99 |
| Figure 16 : Photographie du dispositif expérimental | 99 |
| Figure 17 : Schéma simplifié du mélangeur-diluteur LiqMix™ de AlyTech..... | 100 |
| Figure 18 : Schéma de principe du GC..... | 102 |
| Figure 19 : Courbes d'étalonnage du FPD pour H ₂ S – Aire du pic en unité arbitraire (u.a.)..... | 103 |
| Figure 20 : Droites d'étalonnage du FID pour D4 – Aire du pic en unité arbitraire (u.a.) | 104 |
| Figure 21 : Représentation schématique du déplacement du front d'adsorption suivant la courbe de percée – Adapté de [INRS, 2005]..... | 106 |
| Figure 22 : Courbes de percée pour H ₂ S $m_{\text{adsorbant}} = 10 \text{ g}$; $C_{\text{H}_2\text{S}_{\text{entrée}}} = 80 \text{ ppmv} \pm 2 \text{ ppmv}$; matrice N ₂ ; débit = 4 NL/min ; T _{amb} ; P _{atm} | 108 |
| Figure 23 : Courbes de percée pour D4 $m_{\text{adsorbant}} = 10 \text{ g}$; $C_{\text{D4}_{\text{entrée}}} = 30 \text{ ppmv} \pm 2 \text{ ppmv}$; matrice N ₂ ; débit = 4 NL/min ; T _{amb} ; P _{atm} | 111 |
| Figure 24 : Courbes de percée pour C ₂ H ₂ Cl ₂ $m_{\text{adsorbant}} \approx 30 \text{ g}$; $C_{\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2_{\text{entrée}}} \approx 9 \text{ ppmv}$; matrice CH ₄ /CO ₂ ; débit = 4,2 NL/min ; T _{amb} ; P = 1,8 bar..... | 112 |
| Figure 25 : Synthèse des quantités adsorbées en fin d'expérience pour chaque couple adsorbat/adsorbant (pour H ₂ S et D4 : $m_{\text{adsorbant}} = 10 \text{ g}$ et matrice N ₂ ; pour C ₂ H ₂ Cl ₂ : $m_{\text{adsorbant}} = 30 \text{ g}$ et matrice CH ₄ /CO ₂) | 113 |
| Figure 26 : Schéma de synthèse de l'étude mono-polluant (gaz sec) | 114 |

| | |
|---|-----|
| Figure 27 : Courbes de percée du CA pour H ₂ S – Influence de la hauteur de lit et de la masse de CA C _{H2S_entrée} = 80 ppmv ± 2 ppmv ; matrice N ₂ ; débit = 4 NL/min ; T _{amb} ; P _{atm} | 117 |
| Figure 28 : Courbes de percée de la Z pour H ₂ S – Influence de la hauteur de lit et de la masse de Z C _{H2S_entrée} = 80 ppmv ± 2 ppmv ; matrice N ₂ ; débit = 4 NL/min ; T _{amb} ; P _{atm} | 118 |
| Figure 29 : Evolution du temps pour atteindre le seuil critique de 1 ppmv d'H ₂ S dans le gaz épuré en fonction de la masse de zéolithe | 118 |
| Figure 30 : Courbes de percée du GS pour D4 – Influence de la hauteur de lit et de la masse de GS C _{D4_entrée} = 30 ppmv ± 2 ppmv ; matrice N ₂ ; débit = 4 NL/min ; T _{amb} ; P _{atm} | 120 |
| Figure 31 : Courbes de percée de la Z pour H ₂ S – Influence de la concentration d'H ₂ S dans le gaz pollué m _Z = 30 g ; matrice N ₂ ; débit = 4 NL/min ; T _{amb} ; P _{atm} | 122 |
| Figure 32 : Courbes de percée de la Z pour H ₂ S – Influence du débit de gaz à traiter m _Z = 10 g ou 30 g ; C _{H2S_entrée} = 80 ppmv ± 2 ppmv ou 400 ppmv ± 10 ppmv ; matrice N ₂ ; T _{amb} ; P _{atm} | 124 |
| Figure 33 : Courbes de percée de la Z pour H ₂ S – Influence de la température – Suivi de la température ambiante pour l'essai à T _{amb} et de la température du gaz en entrée de colonne pour l'essai à T _{consigne} = 50°C m _Z = 10 g ; C _{H2S_entrée} = 80 ppmv ± 2 ppmv ; matrice N ₂ ; débit = 4 NL/min ; P _{atm} | 126 |
| Figure 34 : Courbes de percée du GS pour le D4 – Influence de la température m _{GS} = 10 g ; C _{D4_entrée} = 30 ppmv ± 2 ppmv ; matrice N ₂ ; débit = 4 NL/min ; P _{atm} | 127 |
| Figure 35 : Courbes de percée de la Z pour H ₂ S et D4 en mélange – Comparaison avec les courbes de percée de la Z pour H ₂ S et D4 seuls – m _Z = 10 g ; C _{H2S_entrée} = 80 ± 2 ppmv ; C _{D4_entrée} = 30 ± 2 ppmv ; matrice N ₂ ; débit = 4 NL/min ; T _{amb} ; P _{atm} | 129 |
| Figure 36 : Courbes de percée de la Z pour H ₂ S : influence de l'humidité du gaz (sec ou ≈ 14,5 g _{eau} /m ³ _{gaz}) C _{H2S_entrée} = 80 ppmv ± 2 ppmv ; matrice N ₂ ; débit = 4 NL/min ; T _{amb} ; P _{atm} | 131 |
| Figure 37 : Courbe de percée de l'eau et suivi de la température en sortie de colonne d'adsorption en fonction du temps lors de l'adsorption sur Z d'un gaz humide pollué par H ₂ S – Superposition avec la courbe de percée d'H ₂ S associée. m _Z = 10 g ; C _{H2S_entrée} = 80 ppmv ± 2 ppmv ; matrice N ₂ humide (≈ 14,5 g _{eau} /m ³ _{gaz}) ; débit = 4 NL/min ; T _{amb} ; P _{atm} | 133 |
| Figure 38 : Courbes de percée du CAI pour H ₂ S : influence de l'humidité du gaz (sec ou ≈ 14,5 g/m ³) – Comparaison avec les courbes de percée de Z sur gaz sec – C _{H2S_entrée} = 80 ppmv ± 2 ppmv ; matrice N ₂ ; débit = 4 NL/min ; T _{amb} ; P _{atm} | 134 |
| Figure 39 : Courbes de percée du GS pour D4 – Influence de l'humidité du gaz (sec ou ≈ 15,1 g _{eau} /m ³ _{gaz}) m _{GS} = 10 g ; C _{D4_entrée} = 30 ppmv ± 2 ppmv ; matrice N ₂ ; débit = 4 NL/min ; T _{amb} ; P _{atm} | 136 |
| Figure 40 : Courbe de percée de l'eau et suivi de la température en sortie de colonne d'adsorption en fonction du temps lors de l'adsorption sur GS d'un gaz humide pollué par D4 – Superposition avec la courbe de percée du D4 associée – m _{GS} = 10 g ; C _{D4_entrée} = 30 ppmv ± 2 ppmv ; matrice N ₂ humide (≈ 15,1 g _{eau} /m ³ _{gaz}) ; débit = 4 NL/min ; T _{amb} ; P _{atm} | 137 |
| Figure 41 : Courbes de percée de la Z pour H ₂ S – Influence du prétraitement thermique (24 h à 300°C) m _Z = 10 g ; C _{H2S_entrée} = 80 ppmv ± 2 ppmv ; matrice N ₂ ; débit = 4 NL/min ; T _{amb} ; P _{atm} | 138 |
| Figure 42 : Courbes de percée du GS pour le D4 – Influence de la régénération thermique m _{GS} = 10 g ; C _{D4_entrée} = 30 ppmv ± 2 ppmv ; matrice N ₂ ; débit = 4 NL/min ; T _{consigne} = 50°C ; P _{atm} | 139 |
| Figure 43 : Optimisation des conditions pour Z + H ₂ S | 141 |
| Figure 44 : Représentation de trois modes de vibration de la liaison Si-O-Si : (a) en élongation asymétrique, (b) en élongation symétrique et (c) en déformation angulaire dans le plan [Prud'homme, 2011]..... | 145 |
| Figure 45 : Principaux degrés d'oxydation du soufre | 148 |

| | |
|--|-----|
| Figure 46 : Diagramme de prédominance des espèces H_2S , HS^- et S^{2-} en fonction du pH en solution aqueuse [Jacobini, 2000] | 150 |
| Figure 47 : Diagramme potentiel redox-pH du soufre Domaine de stabilité des espèces soufrées susceptibles d'être présentes dans l'eau [Hem, 1960]..... | 152 |
| Figure 48 : Comparaison de la quantité de soufre adsorbée dans les échantillons Z + H_2S avec la quantité de soufre total dissous (dont SO_4^{2-}) mesurée dans les lixiviats | 153 |
| Figure 49 : Distribution poreuse (méthodes HK et DFT) de la zéolithe avant et après adsorption d' H_2S | 155 |
| Figure 50 : Spectres FTIR de Z et Z + H_2S | 156 |
| Figure 51 : Photographie de l'échantillon Z + H_2S _2 avant et après thermo-désorption sous hélium..... | 159 |
| Figure 52 : Photographies de billes de a) zéolithe vierge, b) Z après TG-ACD et c) Z + H_2S après TG-ACD (profil de température TG-ACD : 2 montées à 850°C, sous azote) | 161 |
| Figure 53 : Comparaison des profils TG-ACD sous azote pour Z vierge et Z + H_2S _1 | 161 |
| Figure 54 : Profils TG-ACD sous azote pour Z + H_2S _6 | 163 |
| Figure 55 : Profils TG-ACD sous air pour Z + H_2S _6..... | 164 |
| Figure 56 : Images MET (a-b) de Z, (c-d) de Z + H_2S | 166 |
| Figure 57 : Spectres EDXS de Z vierge (a) et Z + H_2S (b) – Composition correspondante de l'échantillon Z + H_2S | 167 |
| Figure 58 : Représentation (très) schématique (taille non respectée) de l'adsorption-oxydation d' H_2S dans la zéolithe | 169 |
| Figure 59 : Images MEB de la surface du GS vierge (a-b) et après adsorption de D4 (c-d) | 172 |
| Figure 60 : Spectres FTIR du GS, GS + D4 et D4 (liquide) entre 2500 et 3900 cm^{-1} | 173 |
| Figure 61 : Spectres FTIR du GS, GS + D4 et D4 (liquide) entre 500 et 1400 cm^{-1} | 173 |
| Figure 62 : Comparaison du spectre FTIR résiduel (GS + D4) – GS avec celui du D4 (liquide)..... | 175 |
| Figure 63 : Photographie du GS + D4 avant et après thermo-désorption | 177 |
| Figure 64 : Comparaison des profils TG-ACD sous azote pour GS vierge et GS + D4 | 177 |
| Figure 65 : Comparaison des profils TG-ACD sous air pour GS vierge et GS + D4 | 178 |
| Figure 66 : Profils TG-ACD sous air du D4 | 179 |
| Figure 67 : (a) Structure d'une particule de gel de silice – Adapté de [Bauer et al., 1978] – (b) Surface du GS en présence d'humidité [Wikipédia] | 181 |
| Figure 68 : Schéma de l'interaction silice - chaîne siloxanique [Carette et al., 1995] | 182 |
| Figure 69 : Schéma réactionnel de l'ouverture de cycle et polymérisation du D4 [Soreanu et al., 2011] | 182 |
| Figure 70 : Représentation (très) schématique de l'adsorption/polymérisation du D4 sur le GS | 183 |
| Figure 71 : Schéma du dispositif expérimental [Boulinguez, 2010] – Photo d'un réacteur utilisé pour la détermination des isothermes d'adsorption | 186 |
| Figure 72: Montage expérimental : réacteurs dans le bain thermostaté..... | 186 |
| Figure 73 : Isotherme d'adsorption expérimentale du D4 sur le GS (première campagne) – Superposition avec les modèles de Langmuir, Freundlich et Langmuir-Freundlich..... | 188 |
| Figure 74 : Représentation schématique de la colonne | 191 |
| Figure 75 : Comparaison de la courbe de percée expérimentale et simulée – $k_g = 0,02 \text{ m/s}$ | 196 |
| Figure 76 : Comparaison de la courbe de percée expérimentale et simulée – Ajustement des paramètres du modèle pour $m_{\text{GS}} = 10 \text{ g}$ ($q_{\text{max}} = 315 \text{ g/kg}$, $b = 6 \text{ m}^3/\text{g}$, $k_g = 0,020 \text{ m/s}$) | 197 |
| Figure 77 : Comparaison des courbes de percée expérimentales et simulées pour différentes masses de GS ($q_{\text{max}} = 315 \text{ g/kg}$, $b = 6 \text{ m}^3/\text{g}$, $k_g = 0,020 \text{ m/s}$)..... | 198 |

| | |
|--|-----|
| Figure 78 : Représentation schématique du modèle..... | 199 |
| Figure 79 : Photographie du dispositif expérimental de traitement du biogaz installé sur une ISDND : a) le dispositif d'analyse, b) le système de traitement avec le déshumidificateur et la colonne d'adsorption..... | 203 |
| Figure 80 : Courbe de percée d'H ₂ S lors du traitement du biogaz brut par déshumidification puis adsorption sur zéolithe – Comparaison avec la concentration instantanée en H ₂ S du biogaz brut rapportée à la moyenne | 204 |
| Figure 81 : Courbes de percée d'H ₂ S lors du traitement du biogaz brut par adsorption sur CAI – Comparaison avec la concentration instantanée en H ₂ S du biogaz brut rapportée à la moyenne..... | 205 |
| Figure 82 : Dispersion des mesures de concentration en H ₂ S du biogaz épuré par adsorption sur CAI – Zoom avant la percée | 206 |
| Figure 83 : Mesures de concentration en H ₂ S du biogaz épuré par adsorption sur CAI – Zoom avant la percée mettant en évidence l'inertie de mesure de l'analyseur | 206 |
| Figure 84 : Schéma de l'unité de traitement pilote | 209 |
| Figure 85 : Logigrammes de la filière envisagée pour le traitement d'un biogaz (de composition acceptable en moteur) avant valorisation en SOFC..... | 211 |
| Figure 86 : Schéma de principe du dimensionnement d'une cuve d'adsorbant pour l'élimination d'H ₂ S | 213 |
| Figure 87 : Gammes de débit de biogaz représentatives des différents gisements : données CIRSEE et [CLER, 2008 ; ATEE, 2010] | 215 |
| Figure 88 : Répartition du CAPEX pour 500 Nm ³ /h de biogaz valorisé par la filière SOFC | 216 |
| Figure 89 : Répartition des coûts du LCOE pour 500 Nm ³ /h de biogaz valorisé par la filière SOFC | 216 |
| Figure 90 : Etapes conseillées pour le dimensionnement d'un système de traitement pertinent à l'échelle industrielle..... | 219 |
| Figure 91 : « Un biogaz – Une voie de valorisation – Un traitement »..... | 223 |
| Figure 92 : Equilibres de sorption de la vapeur d'eau contenue dans l'air atmosphérique à 25°C sur de (A) alumine (grain), (B) alumine (bille), (C) gel de silice, (D) zéolithe 5A, (E) charbon actif. La pression de vapeur à 100 % _{HR} est de 23,6 Torr – tiré de Yang [2003]..... | 228 |
| Figure 93 : Spectre IR d'H ₂ S [NIST] | 229 |
| Figure 94 : Spectre IR du soufre [http://rruff.info/sulfur/display=default/R040135] | 229 |
| Figure 95 : Spectres FTIR du GS, GS + D4 et D4 (liquide) | 230 |

Liste des tableaux

| | |
|--|-----|
| Tableau 1 : Composition en espèces majeures des biogaz issus d'ISDND, de STEP et d'installations agricoles..... | 33 |
| Tableau 2 : Caractéristiques physico-chimiques requises pour l'injection de gaz autres que le gaz naturel dans le réseau GrDF [GrDF, 2009]..... | 45 |
| Tableau 3 : Principaux composés soufrés analysés dans les biogaz d'ISDND, de STEP et d'installations agricoles..... | 47 |
| Tableau 4 : Principaux COVSi des biogaz | 49 |
| Tableau 5 : Caractéristiques physico-chimiques des principaux COVSi des biogaz à pression atmosphérique [Chottier, 2011] | 49 |
| Tableau 6 : Concentrations des principaux COVSi mesurées dans les biogaz d'ISDND et de STEP | 50 |
| Tableau 7 : Principaux composés halogénés analysés dans les biogaz d'ISDND et de STEP | 51 |
| Tableau 8 : Seuils de tolérance pour les piles à combustibles SOFC – Tiré de Papadias et al. [2012]... | 52 |
| Tableau 9 : Principales caractéristiques physiques des adsorbants [Sun et Meunier, 2003]..... | 54 |
| Tableau 10 : Types de bioréacteurs [Pré et al., 2004] | 59 |
| Tableau 11 : Conditions opératoires et efficacités de traitements par adsorption pour l'élimination des COVSi – Revue de la littérature | 75 |
| Tableau 12 : Tableau récapitulatif des traitements épuratoires possibles | 87 |
| Tableau 13 : Caractéristiques des molécules cibles..... | 94 |
| Tableau 14 : Caractéristiques des adsorbants..... | 95 |
| Tableau 15 : Résultats des analyses élémentaires du CAI, du GS et de Z..... | 96 |
| Tableau 16 : Surface spécifique et porosité des différents adsorbants vierges étudiés | 97 |
| Tableau 17 : pH du lixiviat des différents adsorbants étudiés..... | 97 |
| Tableau 18 : Taux d'humidité et taux de cendre des adsorbants vierges | 98 |
| Tableau 19 : Caractéristiques spécifiques de chaque méthode chromatographique pour 4 gammes de concentration d'H ₂ S..... | 103 |
| Tableau 20 : Quantités d'H ₂ S adsorbées en fin d'expérience $m_{\text{adsorbant}} = 10 \text{ g}$; $C_{\text{H}_2\text{S_entrée}} = 80 \pm 2 \text{ ppmv}$; matrice N ₂ ; débit = 4 NL/min ; T _{amb} ; P _{atm} | 109 |
| Tableau 21 : Quantités de D4 adsorbées en fin d'expérience $m_{\text{adsorbant}} = 10 \text{ g}$; $C_{\text{D4_entrée}} = 30 \text{ ppmv} \pm 2 \text{ ppmv}$; matrice N ₂ ; débit = 4 NL/min ; T _{amb} ; P _{atm} | 112 |
| Tableau 22 : Quantités de C ₂ H ₂ Cl ₂ adsorbées en fin d'expérience $m_{\text{adsorbant}} \approx 30 \text{ g}$; $C_{\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{entrée}} \approx 9 \text{ ppmv}$; matrice CH ₄ /CO ₂ ; débit = 4,2 NL/min ; T _{amb} ; P = 1,8 bar | 113 |
| Tableau 23 : Estimation des coefficients de diffusion moléculaire et coefficients de transfert de masse externe à 25°C et 1 atm pour chaque couple adsorbat/adsorbant étudié | 116 |
| Tableau 24 : Influence de la masse et de la hauteur de lit sur les performances d'adsorption d'H ₂ S $C_{\text{H}_2\text{S_entrée}} = 80 \text{ ppmv} \pm 2 \text{ ppmv}$; matrice N ₂ ; débit = 4 NL/min ; T _{amb} ; P _{atm} | 119 |
| Tableau 25 : Influence de la masse de GS et de la hauteur de lit sur les performances d'adsorption du D4 $C_{\text{D4_entrée}} = 30 \text{ ppmv} \pm 2 \text{ ppmv}$; matrice N ₂ ; débit = 4 NL/min ; T _{amb} ; P _{atm} | 121 |
| Tableau 26 : Influence de la concentration d'H ₂ S dans le gaz pollué $m_z = 30 \text{ g}$ ($h_{\text{lit}} = 8,7 \text{ cm}$) ; matrice N ₂ ; débit = 4 NL/min ; T _{amb} ; P _{atm} | 123 |
| Tableau 27 : Influence du débit de gaz à traiter sur les performances d'adsorption d'H ₂ S $m_z = 10 \text{ ou } 30 \text{ g}$; $C_{\text{H}_2\text{S_entrée}} = 80 \text{ ppmv} \pm 2 \text{ ppmv}$ ou $400 \text{ ppmv} \pm 10 \text{ ppmv}$; matrice N ₂ ; T _{amb} ; P _{atm} | 124 |
| Tableau 28 : Coefficient de transfert de masse externe k_D (diffusion) pour différents débits de gaz | 125 |

| | |
|---|-----|
| Tableau 29 : Influence de la température sur les performances d'adsorption du D4 $m_{GS} = 10 \text{ g}$; $C_{D4_entrée} = 30 \text{ ppmv} \pm 2 \text{ ppmv}$; matrice N_2 ; débit = 4 NL/min ; P_{atm} | 127 |
| Tableau 30 : Capacités d'adsorption de l'eau déterminées à partir des mesures des sondes d'humidité et par pesée. Matrice N_2 humide ($\approx 15 \text{ g/m}^3_{\text{gaz}}$) ; débit = 4 NL/min ; T_{amb} ; P_{atm} | 130 |
| Tableau 31 : Comparaison des performances d'adsorption de Z sur gaz sec et humide ($\approx 14,5\text{-}15 \text{ g}_{\text{eau}}/\text{m}^3_{\text{gaz}}$) $C_{H2S_entrée} = 80 \text{ ppmv} \pm 2 \text{ ppmv}$; matrice N_2 ; débit = 4 NL/min ; T_{amb} ; P_{atm} | 132 |
| Tableau 32 : Comparaison des performances d'adsorption du CAI sur gaz sec et humide ($\approx 14,5 \text{ g}_{\text{eau}}/\text{m}^3_{\text{gaz}}$) $C_{H2S_entrée} = 80 \text{ ppmv} \pm 2 \text{ ppmv}$; matrice N_2 ; débit = 4 NL/min ; T_{amb} ; P_{atm} | 135 |
| Tableau 33 : Comparaison des performances d'adsorption du GS sur gaz sec et humide ($\approx 15,1 \text{ g}_{\text{eau}}/\text{m}^3_{\text{gaz}}$) $m_{GS} = 10 \text{ g}$; $C_{D4_entrée} = 30 \text{ ppmv} \pm 2 \text{ ppmv}$; matrice N_2 ; débit = 4 NL/min ; T_{amb} ; P_{atm} | 136 |
| Tableau 34 : Evolution de l'efficacité du traitement d'affinage par adsorption en fonction des paramètres d'influence étudiés au laboratoire | 140 |
| Tableau 35 : Quantité d' H_2S adsorbée (méthode « GC ») dans différents échantillons Z + H_2S | 148 |
| Tableau 36 : Mesures du pH du lixiviat pour différents taux de charge en H_2S de la zéolithe | 149 |
| Tableau 37 : Quantification du soufre total dissous et des ions sulfates dans les lixiviats de Z et Z + H_2S – Comparaison avec la quantité de soufre adsorbée dans chaque échantillon | 153 |
| Tableau 38 : Surface BET, volume microporeux et diamètre modal des pores de la zéolithe avant et après adsorption d' H_2S | 154 |
| Tableau 39 : Liaisons caractéristiques de la zéolithe étudiée présentes sur les spectres FTIR expérimentaux | 157 |
| Tableau 40 : Quantités de composés soufrés thermo-désorbées à 350°C de l'échantillon Z + H_2S_2 sous hélium et sous air – Comparaison avec la quantité d' H_2S adsorbée dans l'échantillon | 158 |
| Tableau 41 : Quantités d'eau et de polluant mesurées par TG dans différents échantillons de zéolithe – Comparaison avec les quantités d' H_2S adsorbées dans les échantillons | 160 |
| Tableau 42 : Surface BET, volume microporeux et diamètre modal des pores du gel de silice avant et après adsorption de D4 | 171 |
| Tableau 43 : Liaisons caractéristiques de GS, GS + D4 et D4 présentes sur les spectres FTIR expérimentaux | 174 |
| Tableau 44 : Quantités de siloxanes thermo-désorbées à 350°C sous hélium des échantillons GS vierge et GS + D4 – Comparaison avec la quantité de D4 adsorbée dans l'échantillon | 176 |
| Tableau 45 : Masses molaires | 179 |
| Tableau 46 : Enthalpies standard de formation à 25°C | 180 |
| Tableau 47 : Expression des isothermes de Langmuir, Freundlich et Langmuir-Freundlich | 188 |
| Tableau 48 : Paramètres des isothermes de Langmuir, Freundlich et Langmuir-Freundlich pour GS + D4 | 189 |
| Tableau 49 : Valeurs initiales des constantes fixées | 195 |
| Tableau 50 : Estimation de k_g en fonction des paramètres de l'isotherme de Langmuir | 197 |
| Tableau 51 : Dimensionnement de la cuve d'adsorbant (Z ou CAI) pour 3 débits de biogaz $C_{H2S_entrée} = 100 \text{ ppmv}$; renouvellement mensuel de la charge d'adsorbant ; capacité d'adsorption à la percée = $100 \text{ mg}_{H2S}/\text{g}_{\text{adsorbant}}$; facteur de sécurité = 2 ; coefficient volume cuve = 1,2 ; vitesse en fût vide = $0,14 \text{ m/s}$ | 214 |
| Tableau 52 : Limites de détermination et incertitudes sur le dosage des éléments majeurs de l'analyse élémentaire par ICP-OES (SARM) | 227 |

Abréviations

| | | |
|---------------|--|--|
| ACD | Analyse calorimétrique différentielle | |
| ACV | Analyse de cycle de vie | |
| AFC | Pile à combustible alcaline | |
| ANR | Agence Nationale de la Recherche | |
| ATR | Réflexion totale atténuée | |
| BET (surface) | Surface spécifique déterminée par la méthode de Brunauer, Emmet et Teller | $\text{m}^2/\text{g}_{\text{adsorbant}}$ |
| BioGNV | Biométhane carburant | |
| CA | Charbon actif | |
| CAI | Charbon actif imprégné | |
| CAPEX | <i>Capital expenditure</i> (Investissement) | |
| COV | Composé organique volatil | |
| COVSi | Composé organique volatil du silicium | |
| D3 | Hexaméthylcyclotrisiloxane | |
| D4 | Octaméthylcyclotétrasiloxane | |
| D5 | Décaméthylcyclopentasiloxane | |
| D6 | Dodécaméthylcyclohexasiloxane | |
| DFT (théorie) | Théorie de la fonctionnelle de la densité (distribution micro- et mésoporeuse) | |
| DMDO | Diméthylldioxirane | |
| DMSD | Diméthylsilanediol | |
| dTG | Dérivée de la courbe thermogravimétrique | |
| EDXS | Spectroscopie X à dispersion d'énergie | |
| FID | Détecteur à ionisation de flamme | |
| FPD | Détecteur à photométrie de flamme | |
| FTIR | Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier | |
| GC | Chromatographe/Chromatographie en phase gazeuse | |
| GES | Gaz à effet de serre | |
| GNV | Gaz naturel véhicule | |
| GS | Gel de silice | |
| HK (méthode) | Méthode Horvath-Kawazoe (distribution microporeuse) | |
| ICP-OES | Couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie optique | |
| IR | Infrarouge | |
| ISDND | Installation de stockage de déchets non dangereux | |
| L2 | Hexaméthylidisiloxane | |
| L3 | Octaméthyltrisiloxane | |
| L4 | Décaméthyltétrasiloxane | |
| L5 | Dodécaméthylpentasiloxane | |
| LCOE | Coût moyen actualisé de l'électricité | |
| LD | Limite de détermination | |
| LDF | Force motrice linéaire (modèle) | |
| MCFC | Pile à combustible à carbonate fondu | |
| MEB | Microscopie électronique à balayage | |
| MET | Microscopie électronique en transmission | |
| MS | Spectrométrie de masse | |
| NOx | Oxyde d'azote | |

| | | |
|----------------|--|---------------------|
| OF-CEAS | <i>Optical Feedback - Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy</i> (Technique de spectroscopie laser) | |
| PCI | Pouvoir calorifique inférieur | kWh/Nm ³ |
| PDMS | Polydiméthylsiloxane | |
| PEMFC | Pile à combustible à électrolyte polymère | |
| PF | Perte au feu à 1000°C | % |
| ppmv | Partie par million en volume | |
| PSA | Adsorption modulée en pression | |
| PTFE | Polytétrafluoroéthylène | |
| Redox | Potentiel d'oxydo-réduction | |
| S ⁰ | Soufre élémentaire | |
| SOFC | Pile à combustible à oxyde solide | |
| SOx | Oxyde de soufre | |
| STEP | Station d'épuration | |
| TD | Thermo-désorption | |
| TEG | Triéthylène glycol | |
| tep | Tonne équivalent pétrole | 1 tep = 11,6 MWh |
| TG | Thermogravimétrie | |
| TGAP | Taxe générale sur les activités polluantes | |
| TMS | Tétraméthylsilane | |
| TMSol | Triméthylsilanol | |
| TRI | Taux de rentabilité interne | |
| TSA | Adsorption modulée en température | |
| UE | Union européenne | |
| Z | Zéolithe | |
| μGC | Micro-chromatographe en phase gaz | |

Nomenclature

| | | |
|------------------------|--|------------------------------|
| a_p | Surface externe de la particule adsorbante par unité de volume d'adsorbant | m^2/m^3 |
| b | Constante de Langmuir | m^3/g |
| C | Concentration en polluant dans la phase gazeuse au sein de la colonne d'adsorption (fonction du temps t et de l'espace ξ) | g/m^3 |
| C_i^j | Valeur discrète de la grandeur C au nœud (i,j) | g/m^3 |
| C^* | Concentration en polluant dans la phase gazeuse (fonction du temps t et de l'espace ξ), en équilibre avec une phase solide de concentration en polluant q | g/m^3 |
| C_i^{*j} | Valeur discrète la grandeur C^* au nœud (i,j) | g/m^3 |
| C_0 | Cf. $C_{polluant_entrée}$ | g/Nm^3 |
| C_e | Concentration en polluant dans le ciel gazeux à l'équilibre avec l'adsorbant (isotherme d'adsorption) | g/m^3 ou kg/m^3 |
| $C_{polluant_entrée}$ | Concentration en <i>polluant</i> dans la phase gazeuse en entrée de colonne d'adsorption | ppmv ou mg/Nm^3 |
| $C_{polluant_sortie}$ | Concentration en <i>polluant</i> en sortie de colonne d'adsorption (fonction du temps) | ppmv ou mg/Nm^3 |
| d_p | Diamètre moyen des particules d'adsorbant | m |
| D_L | Coefficient de dispersion axiale | m^2/s |
| $D_{polluant-N_2}$ | Coefficient de diffusion moléculaire du <i>polluant</i> dans la matrice azote | m^2/s |
| h_{lit} | Hauteur du lit d'adsorbant | cm |
| $HR_{T^\circ C}$ | Humidité relative à $T^\circ C$ | % |
| k_B | Constante de Boltzmann | $m^2.kg.s^{-1}.K^{-1}$ |
| k_D | Coefficient de transfert de masse pour la diffusion externe | m/s |
| k_g, k_g' | Coefficients globaux de transfert de masse | m/s |
| k_i | Coefficient de transfert de masse pour la diffusion interne | s^{-1} |
| K | Constante de Freundlich | $mg.g^{-1}.m^{3/n}.g^{-1/n}$ |
| K_{ow} | Coefficient de partage octanol/eau | - |
| L | Longueur de la colonne d'adsorption | m |
| L/S | Ratio liquide sur solide | L/kg |
| $m_{adsorbant}$ | Masse d' <i>adsorbant</i> introduite dans la colonne d'adsorption | g |
| $M_{composé}$ | Masse molaire du <i>composé</i> | g/mol |
| n | Constante de Freundlich | - |
| N | Nombre de nœud du maillage spatial | - |
| P | Pression | atm |
| P_{atm} | Pression atmosphérique | Pa |
| P_{Ci} | Pression critique du <i>composé i</i> | atm |
| Pe | Nombre de Péclet | - |
| P_{vap} | Pression de vapeur saturante | Pa |

| | | |
|-------------------|--|---|
| q | Quantité de polluant adsorbée dans l'adsorbant (fonction du temps t et de l'espace ξ) | g/kg |
| q^* | Quantité de polluant adsorbée dans l'adsorbant (fonction du temps t et de l'espace ξ), en équilibre avec une phase gazeuse de concentration en polluant C | g/kg |
| q_e | Quantité de polluant adsorbée par l'adsorbant à l'équilibre (isotherme d'adsorption) | mg/g |
| q_m | Capacité d'adsorption maximale du lit d'adsorbant | mg/m ³ |
| q_{max} | Capacité d'adsorption maximale de l'adsorbant | mg/g |
| $q_{polluant}$ | Quantité de <i>polluant</i> adsorbée dans l'adsorbant | mg/g |
| $q_{réf_pollué}$ | Quantité de polluant adsorbée par unité de masse d'adsorbant pollué | $g_{polluant}/g_{adsorbant + polluant}$ |
| $q_{réf_vierge}$ | Quantité de polluant adsorbée par unité de masse d'adsorbant vierge | $g_{polluant}/g_{adsorbant_vierge}$ |
| q_{seuil} | Quantité de polluant adsorbée par l'adsorbant au seuil de tolérance | mg/g |
| Re | Nombre de Reynolds | - |
| R_p | Rayon de la particule d'adsorbant | m |
| Sc | Nombre de Schmidt | - |
| Sh | Nombre de Sherwood | - |
| t | Temps | s, min ou h |
| $t_{contact}$ | Temps de contact adsorbat/adsorbant, calculé en fût vide | s |
| t_j | Temps discrétisé ($j^{ème}$ pas de temps) | s |
| t_p | Temps de percée | h |
| t_{seuil} | Temps critique pour atteindre le seuil de tolérance | h |
| T | Température | K |
| T^* | Grandeur énergétique de collision | - |
| T_{amb} | Température ambiante | °C |
| T_{amb_moy} | Température ambiante moyenne sur la durée de l'essai | °C |
| T_{Ci} | Température critique du composé i | K |
| $T_{consigne}$ | Température de consigne des colliers chauffants | °C |
| $T_{ébul}$ | Température d'ébullition | °C |
| $T_{entrée}$ | Température du gaz en entrée de colonne d'adsorption | °C |
| T_{fusion} | Température de fusion | °C |
| T_{sortie} | Température du gaz en sortie de colonne d'adsorption | °C |
| U_{vide} | Vitesse du gaz en fût vide | m/s |
| v | Vitesse interstitielle du gaz dans la colonne d'adsorption | m/s |
| \dot{V} | Débit volumique du gaz | NL/min |
| $V_{composé}$ | Volume atomique de diffusion du <i>composé</i> | cm ³ /mol |
| $V_{réacteur}$ | Volume du réacteur (isotherme d'adsorption) | m ³ |
| $V_{seringue}$ | Volume de D4 liquide injecté à l'aide d'une seringue | m ³ |
| z | Cote axiale | m |
| z_0 | Epaisseur du front d'adsorption | m |

| | | |
|---|--|-------------------|
| $\Delta H_{\text{adsorbant+polluant}}$ | Chaleur dégagée mesurée en ACD pour le couple <i>adsorbant + polluant</i> | kJ/g |
| $\Delta H_f(\text{composé}_{(\text{forme})})$ | Enthalpie standard de formation du <i>composé</i> sous la forme « <i>forme</i> » | kJ/mol |
| $\Delta H_{\text{réaction}}$ | Enthalpie de réaction | kJ/mol ou kJ/g |
| $\Delta m_{\text{adsorbant}}$ | Perte de masse de l' <i>adsorbant</i> en TG | mg/g |
| Δt | Pas de temps | s |
| $\Delta \xi$ | Pas d'espace adimensionné | - |
| $\epsilon_{\text{D4-N2}}$ | Energie caractéristique de Lennard-Jones du mélange binaire D4-N2 | - |
| ϵ_i | Energie caractéristique de Lennard-Jones du composé i | - |
| ϵ | Porosité du lit d'adsorbant | - |
| θ | Moment quadrupolaire | - |
| $\mu_{\text{composé}}$ | Viscosité dynamique du <i>composé</i> | Pa.s |
| ξ | Cote axiale adimensionnée | - |
| ξ_i | Cote axiale adimensionnée discrétisée ($i^{\text{ème}}$ pas d'espace) | - |
| $\rho_{\text{composé}}$ | Masse volumique du <i>composé</i> | kg/m ³ |
| ρ_{lit} | Masse volumique du lit | kg/m ³ |
| $\sigma_{\text{D4-N2}}$ | Longueur caractéristique du mélange binaire D4-N ₂ | Å |
| σ_i | Longueur caractéristique du composé i | Å |
| τ_1 | Constante de temps associée au transfert de masse (temps de séjour dans le lit) | s |
| τ_2 | Constante de temps associée au transfert de masse | s |
| τ_3 | Constante de temps associée au transfert de masse | s |
| $\varnothing_{\text{colonne}}$ | Diamètre de la colonne d'adsorption | mm |
| Ω_D | Intégrale de la diffusion par collision | - |

Introduction

Face au changement climatique et pour répondre aux enjeux énergétiques actuels, l'Europe s'est notamment engagée sur trois objectifs à atteindre d'ici 2020 :

- réduire de 20 % les émissions de Gaz à Effet de Serre (GES) de l'Union Européenne par rapport au niveau d'émission de 1990,
- augmenter à hauteur de 20 % la part d'énergie renouvelable dans le mix énergétique,
- réduire de 20 % la consommation d'énergie (par rapport aux projections pour 2020) par l'amélioration de l'efficacité énergétique.

L'utilisation du biogaz contribue directement à satisfaire ces engagements. En effet, le biogaz issu de la digestion anaérobie de matières organiques est majoritairement composé de méthane (40-75 % volumique) et de dioxyde de carbone. Le biogaz est donc un gisement d'énergie intéressant puisque, d'une part, il est issu d'une ressource renouvelable (e.g. déchets organiques) et d'autre part, sa valorisation assure une réduction des émissions de GES, le méthane ayant un pouvoir de réchauffement climatique supérieur au dioxyde de carbone (potentiel de réchauffement global sur 100 ans égal à 21). Son utilisation a donc un double avantage environnemental.

Le biogaz est aujourd'hui couramment valorisé dans des moteurs à combustion interne ou dans des turbines à gaz, mais les rendements électriques sont relativement faibles (30 % maximum). Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) permettent quant à elles d'atteindre de meilleures efficacités énergétiques en assurant des rendements électriques supérieurs à 40 % et des rendements globaux supérieurs à 70 % en cogénération [Singhal, 2000]. De plus, grâce à leur fonctionnement à haute température (800-1000°C), les piles SOFC peuvent être alimentées par des combustibles variés autres que l'hydrogène, dont le biogaz [Shiratori et al., 2008]. Dans ce cas, le reformage du méthane est nécessaire ; il peut être réalisé, (au moins partiellement) au sein même du compartiment anodique de la pile (reformage interne), ou en amont dans un reformeur (reformage externe). Ces technologies émergentes, encore en voie de développement, sont dotées d'un fort potentiel pour les applications stationnaires, avec des puissances allant du kW au MW. Les piles SOFC se présentent donc comme une solution prometteuse, au moins d'un point de vue énergétique.

Cependant, le biogaz contient également des composés à l'état de traces tels que le sulfure d'hydrogène, des composés organiques volatils siliciés ou encore des composés halogénés [Allen et al., 1997 ; Schweigkofler et Niessner, 1999 ; Rasi et al., 2007 ; Chottier, 2011]. Ces polluants s'avèrent néfastes pour la plupart des unités de valorisation, et en particulier pour les piles à combustible de type SOFC, avec un fort risque d'empoisonnement de l'anode [Mougin et al., 2007 ; Haga et al., 2008 ; Shiratori et al., 2008]. Dans le cas d'un reformage externe préalable, ces polluants sont également préjudiciables pour le catalyseur du reformeur. Il est donc nécessaire de procéder à une épuration préliminaire du biogaz.

Le projet PILE-EAU-BIOGAZ (janvier 2011 – février 2014), financé dans le cadre du programme ANR H-PAC, vise à étudier la faisabilité de cette filière SOFC alimentée au biogaz. Il est coordonné par le CIRSEE (Suez Environnement). Les autres partenaires académiques et industriels impliqués dans cette collaboration sont : le LITEN (CEA), le CRIGEN (GDF Suez), le LEPMI (CNRS/INP Grenoble), l'IRMA et le LGCIE (INSA de Lyon).

En mettant à profit les compétences de chacun, le projet se décline suivant plusieurs axes de recherche :

- Caractériser et quantifier les composés traces des biogaz, notamment à l'aide de bases de données internes à Suez Environnement qui collectent les résultats d'analyses de sites industriels.

- Définir des conditions de fonctionnement d'une cellule ou d'un stack SOFC adaptées à une alimentation par du biogaz : taux de reformage externe, composition du reformat, ratio vapeur d'eau/carbone, ...
- Identifier les polluants et les seuils de concentration néfastes pour le catalyseur du reformeur et la pile SOFC.
- Comprendre l'impact des polluants dans la dégradation du compartiment anodique de la SOFC, en étudiant les interactions de ces polluants avec les matériaux d'anode en phase de fonctionnement (caractérisations électrochimiques et physico-chimiques).
- **Proposer un système de traitement permettant de garantir un biogaz de qualité compatible avec les seuils de tolérance du système reformeur + SOFC.**
- Réaliser une analyse technico-économique et environnementale de la filière envisagée.

Finalement, avec le concours des différents partenaires, l'aboutissement de ce travail commun devait être le fonctionnement, pendant quelques centaines d'heures, d'un stack SOFC alimenté par du biogaz épuré, partiellement reformé, sur le site de la station d'épuration AquaLyon de la Feyssine à Villeurbanne (69).

La contribution du LGCIE à ce projet est consacrée à la problématique de l'épuration fine des biogaz afin d'atteindre les seuils requis pour alimenter une pile SOFC précédée d'un reformeur. Les principaux objectifs sont de mettre au point une solution à l'échelle du laboratoire, comprendre les mécanismes de rétention impliqués dans le procédé par adsorption retenu et proposer des règles de dimensionnement industriel. Les travaux réalisés font l'objet de la thèse présentée dans ce manuscrit. Le document, structuré en six chapitres (Figure 1), s'articule autour de quatre thématiques principales, chacune développée dans les chapitres 3 à 6.

Le premier chapitre bibliographique traite des biogaz, de leur production à leur valorisation. Il se focalise notamment sur les différents modes de valorisation, en particulier les piles à combustible, et sur les principaux freins associés à la présence de composés traces dans les biogaz. Un état de l'art des techniques d'épuration des biogaz en termes de procédés et de performances est présenté, avec une attention particulière portée à l'adsorption.

Le chapitre 2 est consacré aux matériels et méthodes mis en œuvre dans le cadre du travail expérimental réalisé au laboratoire. Le procédé retenu pour l'épuration fine des composés traces est l'adsorption. Il s'agit d'abord d'élaborer un gaz synthétique pollué et de choisir les techniques analytiques pour la quantification des polluants gazeux. Le choix des molécules polluantes modèles doit être représentatif des compositions réelles (occurrences et teneurs) mesurées dans les biogaz.

Le chapitre 3 concerne les essais d'adsorption à proprement parler. La première partie a pour objectif de sélectionner les adsorbants les plus adaptés à l'élimination des composés cibles. La seconde partie consiste en une étude paramétrique visant à mettre en évidence l'influence de différents paramètres sur les performances épuratoires et à tester la robustesse du système proposé.

Le chapitre 4 est dédié à la compréhension des mécanismes d'adsorption intervenant dans la rétention de deux composés cibles. Elle s'appuie principalement sur des caractérisations physico-chimiques des adsorbants étudiés.

Le chapitre 5 propose une première approche de modélisation du procédé d'adsorption. L'obtention d'une isotherme d'adsorption s'avère être une étape préalable à la modélisation de l'adsorption en dynamique afin d'obtenir des données d'équilibre nécessaires pour le modèle. La modélisation des courbes de percée passe ensuite par la résolution d'un système d'équations basé sur un bilan matière incluant transferts de matière et relation d'équilibre.

Le dernier chapitre s'ouvre vers le dimensionnement industriel d'un procédé de traitement. La première étape s'attache à la validation de la solution par des essais d'adsorption sur biogaz réel issu

d'une installation de stockage de déchets non dangereux. La seconde consiste en la conception d'un pilote de traitement visant à alimenter un système reformeur + stack SOFC pour une démonstration sur site industriel. Enfin, des « règles de dimensionnement » à l'échelle industrielle sont proposées et les principaux résultats de l'analyse technico-économique et environnementale de la filière sont exposés.

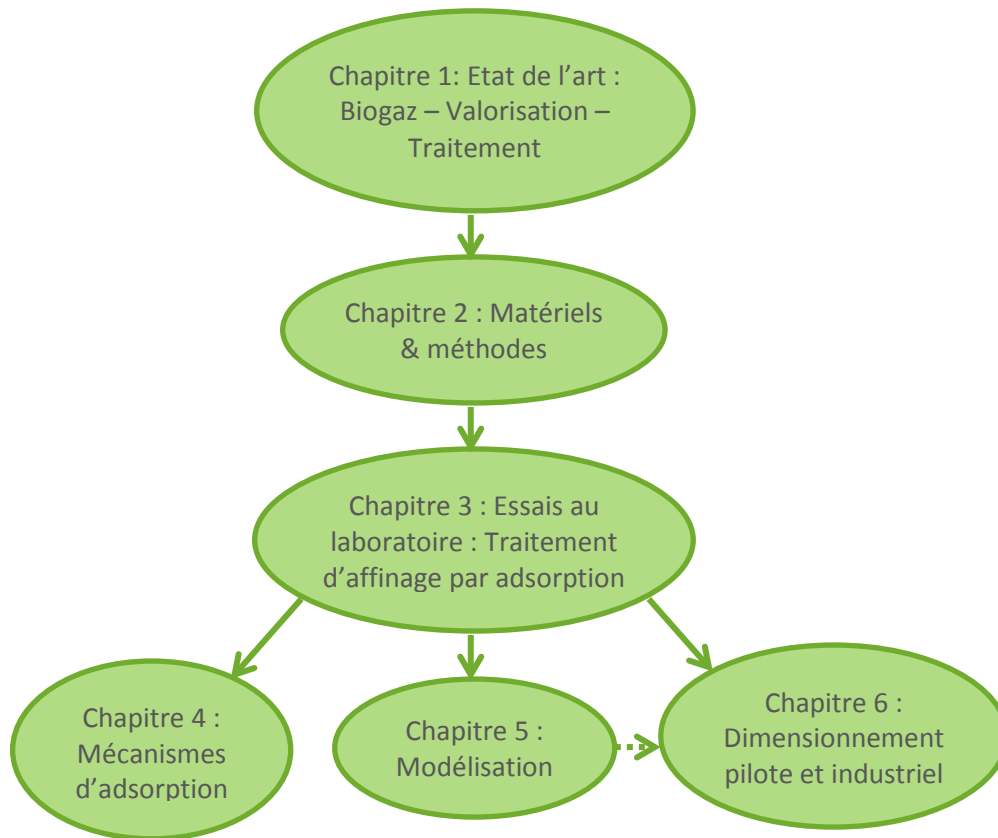


Figure 1 : Illustration du plan de la thèse

Chapitre 1 : Etat de l'art – Du biogaz à sa valorisation énergétique : l'enjeu de l'épuration

| | | |
|--------|--|----|
| I. | Les biogaz | 31 |
| I.1. | Nature et origine des biogaz | 31 |
| I.2. | Valorisation énergétique des biogaz..... | 35 |
| I.3. | Impact de la composition du biogaz sur la valorisation en SOFC..... | 46 |
| II. | Épuration des biogaz | 52 |
| II.1. | Techniques d'élimination des principaux polluants des biogaz : généralités et principes | 52 |
| II.2. | Elimination de l'eau | 60 |
| II.3. | Elimination des composés soufrés du biogaz..... | 61 |
| II.4. | Elimination des COVSi | 69 |
| II.5. | Elimination des halogénés et autres composés organiques volatils..... | 83 |
| II.6. | Elimination simultanée des composés traces du biogaz..... | 85 |
| II.7. | Synthèse | 86 |
| III. | Bilan et orientation des travaux | 90 |
| III.1. | Synthèse de l'étude bibliographique | 90 |
| III.2. | Choix de la filière de traitement..... | 90 |
| III.3. | Verrous scientifiques et techniques de l'étude..... | 90 |

L'objectif de ce chapitre bibliographique est d'abord (§ I) de présenter succinctement ce qu'est le biogaz, son potentiel et l'état actuel de ses filières de valorisation énergétique. Cependant, le biogaz peut rarement être valorisé en l'état à cause de la présence de composés mineurs préjudiciables. Il doit généralement subir un ensemble de traitements afin que sa qualité devienne compatible avec les unités de valorisation envisagées. Les principales techniques d'épuration sont décrites dans le paragraphe II. A l'issue de cet état de l'art, un bilan est dressé, et les orientations de cette étude sont présentées.

I. Les biogaz

I.1. Nature et origine des biogaz

I.1.1. Qu'est-ce que le biogaz ?

Le biogaz est un gaz combustible renouvelable issu de la dégradation de la matière organique animale ou végétale par des micro-organismes dans des conditions anaérobies (en l'absence d'oxygène). Ce gaz est principalement composé de méthane (CH_4) et de dioxyde de carbone (CO_2). Le potentiel énergétique du biogaz résulte de sa teneur en méthane dont le pouvoir calorifique inférieur (PCI) est de 9,94 kWh/Nm³. Cousin d'une énergie fossile, il est également appelé « gaz naturel renouvelable ».

I.1.2. Mécanismes de formation : la méthanisation

La méthanisation, aussi appelée digestion anaérobie ou fermentation, est le procédé de transformation de la matière organique en un gaz riche en méthane par un consortium microbien

fonctionnant en anaérobiose. Ce processus complexe est classiquement divisé en quatre étapes biochimiques : l'hydrolyse, l'acidogénèse, l'acétogénèse et la méthanogénèse. Cette représentation simplifiée a été proposée en 1980 à l'occasion du premier congrès mondial sur la digestion anaérobie à Cardiff. Etant bien décrite par ailleurs [RECORD, 2003 ; Moletta et Verstraete, 2008 ; Bollon, 2012], elle ne sera pas détaillée dans ce manuscrit dont elle n'est l'objet principal. A l'issue de ces réactions successives, sont formés un résidu de digestion stabilisé et hygiénisé, appelé digestat, ainsi qu'un biogaz.

I.1.3. Sources de production et composition

La digestion anaérobie est un processus biologique naturel qui se produit spontanément dans tous les écosystèmes où l'on trouve de la matière organique en l'absence d'oxygène, et où les conditions physico-chimiques sont compatibles avec celles du vivant [Godon, 2008 ; Moletta et Verstraete, 2008]. Ce phénomène a donc lieu dans les marais, les sédiments lacustres ou marins, les rizières (1 kg de riz produit équivaut environ à l'émission de 100 g de CH_4 à l'atmosphère [Brauman et al., 2008]), le sol et l'intestin de certains animaux.

La Figure 2 schématise la répartition des principales sources d'émission de méthane (rejets atmosphériques) dans le monde. 30 à 40 % des émissions sont d'origine naturelle, les sols inondés étant la source majeure. 60 à 70 % des émissions de méthane sont d'origine anthropique. L'élevage (ruminants domestiques) et la riziculture, responsables de 20 à 50 % de ces émissions, font de l'agriculture la principale source de CH_4 anthropique. Notons que, toutes sources confondues, le méthane atmosphérique est pour 70-80 % d'origine biologique (digestion anaérobie) [Brauman et al., 2008].

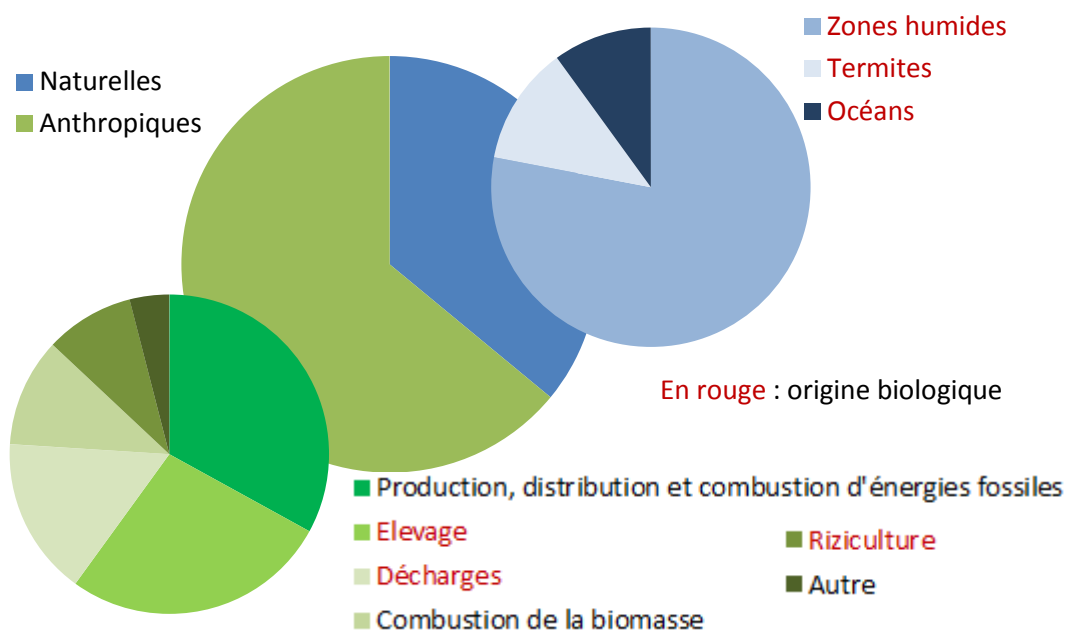


Figure 2 : Répartition des sources d'émission de méthane (rejets atmosphériques) d'origine naturelle et anthropique dans le monde

Concernant les déchets, la méthanisation se produit de façon spontanée dans les alvéoles des Installations de Stockage de Déchets Non Dangereux (ISDND), et de manière provoquée dans les digesteurs pour le traitement anaérobie des boues de stations d'épuration (STEP), des déchets agricoles ou de la fraction fermentescible des déchets industriels et ménagers. Étant données les conditions législatives, politiques et économiques, la méthanisation des boues de STEP est plus envisagée comme une technique de traitement (associée à la dépollution des eaux) tandis que la méthanisation des déchets agricoles est plus tournée vers une optique de production d'énergie et de

stabilisation des résidus [Observ'ER, 2013]. Des cultures « énergétiques » dédiées (« *energy crops* » en anglais) servent de substrat à l'alimentation de biodigesteurs, notamment en Allemagne, dans une optique purement énergétique. Cette source de biogaz n'est pas l'objet du projet ANR PILE-EAU-BIOGAZ, qui ne s'intéresse qu'à la valorisation de biogaz issus de la digestion anaérobie de déchets (ISDND et STEP en particulier).

A partir de diverses sources [Poulleau, 2002 ; INERIS, 2009 ; RECORD, 2009b ; Chottier, 2011], une synthèse de la composition en constituants majeurs des biogaz selon leur origine (ISDND, STEP, digesteur agricole) a été dressée (Tableau 1).

| | | Origine du biogaz | | |
|------------------------------|------------------|-------------------|-------|----------|
| | | ISDND | STEP | Agricole |
| Composition (% volumique) | CH ₄ | 25-61 | 50-75 | 50-75 |
| | CO ₂ | 14-55 | 19-49 | 19-45 |
| | N ₂ | 0-49 | 0-2 | < 2 |
| | O ₂ | 0-8 | < 1 | < 2 |
| | H ₂ O | 4-15 | 6-16 | 2-14 |

Tableau 1 : Composition en espèces majeures des biogaz issus d'ISDND, de STEP et d'installations agricoles

En fonction du type de substrat, le potentiel méthanogène est différent et le biogaz est de composition variable. La formation du biogaz est directement influencée par les facteurs de biodégradation qui interviennent sur la qualité de vie des micro-organismes générateurs de méthane (nature, composition et degré de compactage des entrants, taux d'humidité, température, pH, ...). Selon la nature des substrats, leur mode de traitement et les variations climatiques, la composition du biogaz diffère dans le temps et d'un site à l'autre.

En moyenne, le biogaz est composé (en volume) de 30 à 70 % de CH₄, de 20 à 50 % de CO₂, de moins de 10 % d'azote (N₂) et de moins de 2 % d'oxygène (O₂). Le biogaz brut est saturé en eau (H₂O). Les biogaz d'ISDND sont globalement de moins bonne qualité énergétique que les biogaz de STEP et agricoles.

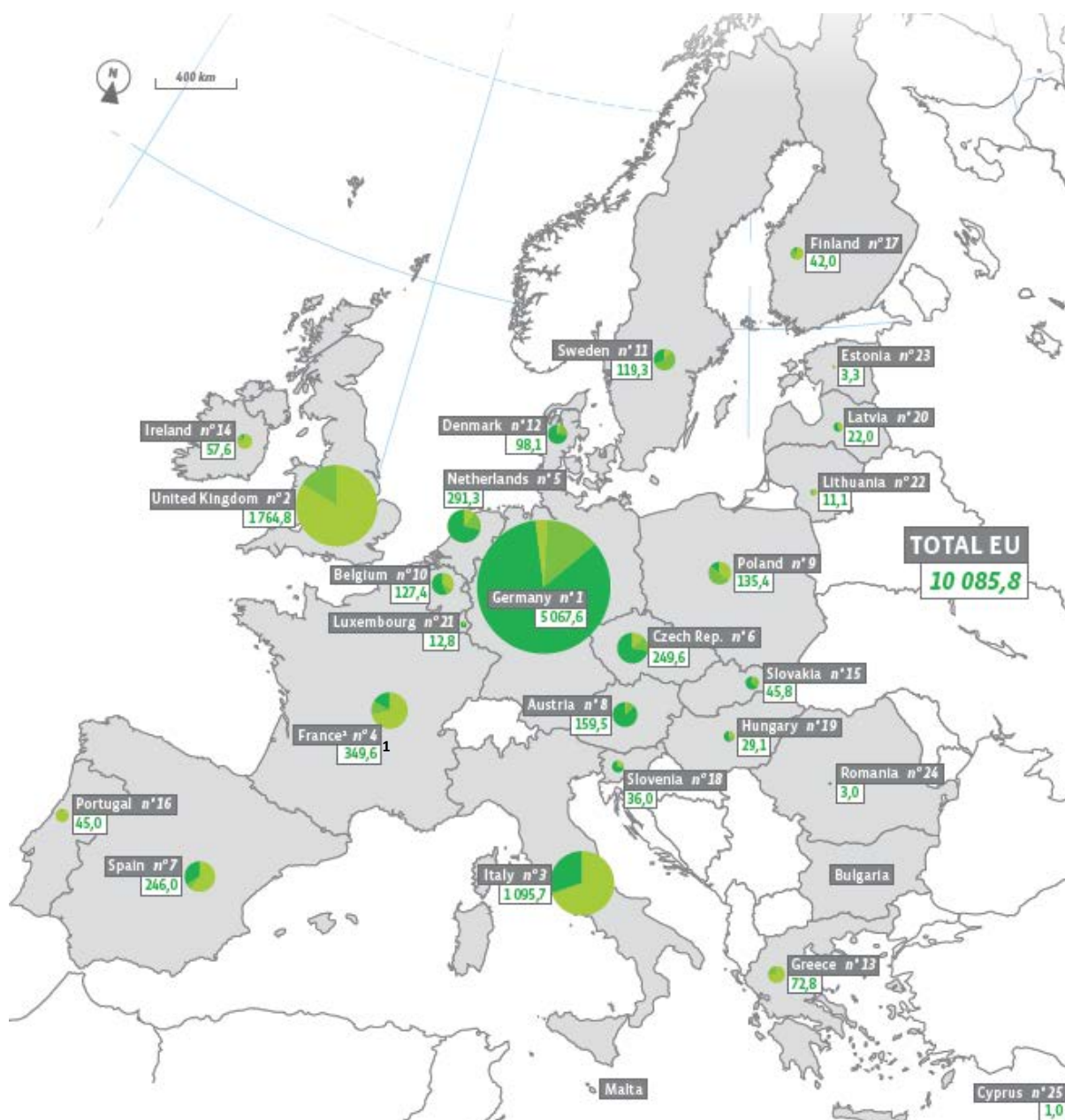
I.1.4. Gisement de biogaz en Europe

La Figure 3 cartographie l'état des lieux de la production d'énergie primaire à partir de biogaz dans l'Union européenne (UE) à la fin 2011.

La répartition des différents types de gisements de biogaz est à l'avantage des unités spécialement conçues pour la valorisation énergétique, réunies sous l'appellation « autres biogaz ». Ces dernières comprennent les unités de méthanisation agricole qui se sont fortement développées ces dernières années et qui valorisent le plus souvent des lisiers, des résidus de récoltes et de plus en plus de cultures énergétiques, les unités de méthanisation des déchets de l'industrie agroalimentaire, les unités de méthanisation de déchets solides qui sont spécialisées dans le traitement des déchets ménagers et des déchets verts, ainsi que les unités de méthanisation multi-produits (codigestion). Le gisement « autres biogaz » est le plus développé en Allemagne, mais également aux Pays-Bas, en République tchèque, en Autriche, en Belgique et au Danemark.

Au Royaume-Uni, en France, en Italie et en Espagne, le biogaz d'ISDND demeure le principal gisement, notamment parce que le pourcentage de mise en décharge des déchets fermentescibles reste élevé. De plus, en France, l'évolution de plus en plus contraignante (15 €/t_{déchet} en 2009 à 40 €/t_{déchet} en 2015) de la taxe générale sur les activités polluantes (TGAP, créée par l'article 45 de la Loi de finances pour 1999) devrait favoriser la valorisation du biogaz dans les ISDND [CGDD, 2013]. En effet, le biogaz d'ISDND doit *a minima* (arrêté du 9 septembre 1997) être capté et détruit en torchère à haute température (1200°C), mais des réductions de la TGAP sont prévues pour les ISDND

valorisant plus de 75 % du biogaz produit [ADEME, 2013]. Toutefois, d'ici 2016, la France vise une réduction de 75 % de la part des déchets fermentescibles envoyés en ISDND par rapport à 1995 (directive décharge 1999/31/CE), ce qui risque d'avoir des conséquences sur le potentiel méthanogène de ces installations.



349,6 Les chiffres en vert indiquent la production totale en ktep²

■ Biogaz de décharge
 ■ Station d'épuration urbaine et industrielle
 ■ Autres biogaz³

¹ DOM non inclus

² 1 tep correspond au pouvoir calorifique d'une tonne de pétrole « moyenne » (≈ 11,6 MWh)

³ Unité décentralisée de biogaz agricole, unité de méthanisation des déchets municipaux, unité centralisée de codigestion

Figure 3 : Production d'énergie primaire à partir de biogaz dans les pays de l'Union européenne à la fin 2011 (estimation en ktep) avec les parts respectives de chaque filière [EurObserv'ER, 2012]

Ces dernières années, la valorisation énergétique du biogaz a fortement progressé dans l'UE. La production d'énergie primaire a augmentée de 15,7 % en 2012 par rapport à 2011, soit 1,6 million de

tonne équivalent pétrole (tep) en plus (12 Mtep produits en 2012) [EurObserv'ER, 2013]. En 2012, les unités de méthanisation « autres biogaz » représentaient deux tiers de la production d'énergie primaire (66,5 %), devançant largement le biogaz d'ISDND (23,7 %) et le biogaz issu de STEP (9,9 %). La production de ces deux dernières catégories n'a que faiblement progressé entre 2011 et 2012 (+ 0,1 % pour le biogaz d'ISDND, + 3,1 % pour le biogaz de STEP), l'essentiel de l'augmentation de la production provenant des centrales de type « autres biogaz » (+ 24,9 %). L'Allemagne est le premier producteur d'énergie primaire à partir de biogaz en Europe (6,4 Mtep en 2012), ce qui représente la moitié de la production de l'UE. Toutefois, la réduction des incitations financières (tarifs d'achat) à partir du 1^{er} janvier 2012 s'est répercutée sur la croissance de cette filière en plein essor.

Les objectifs du Livre blanc de la Commission européenne pour la filière biogaz, exprimés en énergie primaire (15 Mtep en 2010), n'ont pas été atteints. Seule la production d'électricité à partir de biogaz de l'UE était en 2010 en avance sur son tableau de marche (plan d'action national énergies renouvelables établi dans le cadre de la Directive européenne énergie renouvelable 2009/20/EC), avec une production mesurée à 30,3 TWh pour un objectif de 28,7 TWh. La France s'est fixé des objectifs ambitieux qui prévoient en 10 ans la multiplication par quatre de la production d'électricité (625 MW en 2020) et de chaleur (555 ktep en 2020) à partir de biogaz par rapport à 2010 [Ministère de l'écologie, 2013].

I.2. Valorisation énergétique des biogaz

La valorisation énergétique du biogaz est avantageuse pour des raisons à la fois environnementales et technico-économiques. La fraction valorisable est le méthane, que le biogaz contient en proportion plus ou moins grande (Tableau 1).

I.2.1. Enjeux

D'abord utilisée pour la stabilisation des boues [RECORD, 2009a], la digestion anaérobie présente d'autres atouts pour la société actuelle. En amont, c'est une façon pertinente de traiter les déchets, et, en aval, c'est une réponse face aux problèmes de pollution générés par la consommation d'énergies fossiles et à l'épuisement de ces ressources.

Face au changement climatique, l'Europe s'est notamment engagée (lors du Conseil européen de mars 2007) sur trois objectifs (« 3 × 20 ») à atteindre d'ici 2020 :

- réduire de 20 % les émissions de Gaz à Effet de Serre (GES) de l'Union Européenne par rapport au niveau d'émission de 1990,
- augmenter à hauteur de 20 % la part d'énergie renouvelable dans le mix énergétique,
- réduire de 20 % la consommation d'énergie par rapport aux projections pour 2020, par l'amélioration de l'efficacité énergétique.

Ces objectifs ont été approuvés le 12 décembre 2008 par la commission européenne dans le « paquet climat-énergie ». L'utilisation du biogaz contribue directement à satisfaire ces engagements.

En effet, dans ce contexte, l'intérêt de la valorisation énergétique du biogaz est double : réduire les émissions de GES et produire une énergie renouvelable. Le méthane ayant un pouvoir de réchauffement global sur 100 ans 21 fois supérieur à celui du dioxyde de carbone, la formation de biogaz doit donc être maîtrisée. La captation et l'utilisation du méthane naturellement formé permet ainsi de limiter les émissions de gaz à effet de serre, le dioxyde de carbone étant généralement le principal produit émis par l'unité de valorisation (cf. I.2.2). De plus, le biogaz est une source d'énergie renouvelable qui évite la consommation d'énergies fossiles. De ce point de vue, le biogaz est aujourd'hui considéré comme une contribution intéressante à l'autonomie énergétique vis-à-vis des énergies fossiles, et ce d'autant plus qu'il peut être produit à partir de nos résidus [RECORD, 2009a]. A titre d'exemple, en termes d'énergie, 1 Nm³ de biogaz à 50 % de méthane équivaut en moyenne à 0,6 L d'essence.

Ces propos sont illustrés sur la Figure 4 qui schématise le cycle court du carbone en soulignant le rôle des étapes de production et valorisation du biogaz.

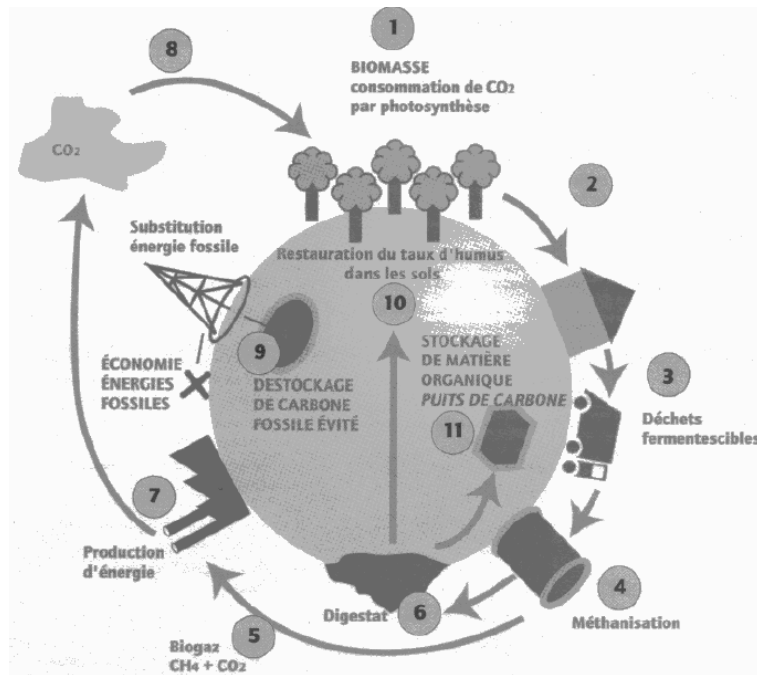


Figure 4 : La méthanisation dans le cycle court du carbone [Bollon, 2012]

Le carbone, sous forme CO₂, est consommé par la biomasse par photosynthèse (1). Après transformation et consommation de la biomasse (2), il se retrouve sous forme de déchets (3) qui, lors du processus de méthanisation (4), vont être transformés en biogaz (5) et digestat (6). Le CO₂ formé lors de la conversion du biogaz en énergie (7) est à nouveau disponible pour la croissance de la biomasse (8). De plus, l'étape de production d'énergie (7) se substitue à l'utilisation d'énergie fossile et évite donc son déstockage (9), ce qui a pour effet la non-augmentation du CO₂ dans l'atmosphère et par conséquent, une contribution diminuée à l'effet de serre. D'après le cycle court du carbone, il existe un équilibre entre le carbone consommé par la biomasse (8) et le carbone rejeté dans l'atmosphère (7). En réalité, une partie du carbone reste piégée dans le digestat (6) et est soit directement rendue à la terre sous forme d'amendement organique (10), soit stockée en ISDND (11). Ce stock de carbone (puits de carbone) met ensuite plusieurs années avant d'être rejeté sous forme de CO₂. Le bilan carbone est finalement négatif.

1.2.2. Voies et techniques de valorisation

Les deux modes de valorisation conventionnels sont la production de chaleur et d'électricité, séparément ou en cogénération. La production de biométhane en tant que carburant pour véhicule ou en vue d'une injection dans le réseau de gaz naturel est une voie de valorisation plus récente, en cours de développement. Le choix entre ces diverses solutions dépend de nombreux critères, à la fois techniques et économiques, parmi lesquels la nature et la localisation du site de production sont importants. Une unité de valorisation répondant localement aux besoins énergétiques du site est privilégiée ; sinon, la pratique courante se tourne vers la production d'électricité injectée sur le réseau.

a. Production de chaleur

La production de chaleur à partir de biogaz dans l'UE a atteint 2,2 Mtep en 2012 (cogénération incluse), soit une augmentation de 2,2 % par rapport à 2011 [EurObserv'ER, 2013]. La plupart de la chaleur produite est directement consommée sur le site pour le séchage des boues, le chauffage des

bâtiments et le maintien du digesteur en température. La valorisation par la vente à un réseau de chaleur est souhaitable mais difficile à mettre en œuvre car elle nécessite une proximité avec les unités de production.

La technologie la plus courante et éprouvée est la chaudière. Ce procédé simple ne nécessite pas un biogaz de grande qualité (20 % en volume de CH_4 suffisent [RECORD, 2009a]). La chaleur de combustion du biogaz peut être utilisée telle quelle, ou pour produire de l'eau chaude ou de la vapeur sous pression. Il est admis que la valorisation thermique peut devenir rentable à partir d'un débit de biogaz de $100 \text{ m}^3/\text{h}$ [RECORD, 2009a ; ADEME, 2010].

b. Production d'électricité

L'augmentation de la production d'énergie primaire à partir de biogaz a principalement profité à la production d'électricité. 46,3 TWh d'électricité à partir du biogaz ont été produits par l'UE en 2012, soit une hausse de 22 % par rapport à 2011 [EurObserv'ER, 2013]. La majorité (65 %) est issue de centrales fonctionnant en cogénération, condition généralement nécessaire pour bénéficier d'un tarif d'achat de l'électricité produite intéressant. En France, l'arrêté du 10 juillet 2006 fixe les conditions d'achat de l'électricité produite par les installations qui valorisent le biogaz. L'Allemagne est le premier producteur d'électricité issue du biogaz avec 27,2 TWh (en cogénération principalement) en 2012, soit 4,5 fois plus que le Royaume-Uni, second producteur. En comparaison, la France ne produit que 1,3 TWh, dont la moitié seulement provient de la cogénération.

➤ Chaudière + turbine à vapeur

L'utilisation d'une chaudière au biogaz couplée à une turbine à vapeur est une configuration courante, dont le fonctionnement thermodynamique repose sur le cycle de Rankine. Un alternateur, installé sur l'arbre de sortie de la turbine, permet la production d'électricité. Cette voie classique pose peu de problèmes techniques et la qualité du biogaz doit correspondre à celle que réclament les chaudières. En général, ces installations couvrent une gamme de puissance élevée (1-70 MW).

Deux types de turbines peuvent être installés : les turbines à contre-pression et les turbines à condensation avec soutirage. Dans le premier cas, la vapeur sort de la turbine à une certaine pression imposée par le procédé aval. La vapeur n'est donc pas totalement détendue dans la turbine et est disponible pour les besoins de l'utilisateur. Cependant, plus la pression en aval est élevée, plus le rendement électrique est faible (20 % maximum pour 3 bar en sortie). Dans le second cas, la quantité de vapeur nécessaire à l'utilisateur est soutirée à une pression appropriée entre l'entrée et la sortie de la turbine. Le rendement électrique est meilleur (25-30 %) mais la valorisation thermique est délicate ; le rendement global est donc mauvais [RECORD, 2009b].

➤ Moteur à gaz

Les moteurs à gaz font partie de la famille des moteurs à explosion, qui sont des moteurs à combustion interne fournissant un couple sur un arbre. Ce sont des machines volumétriques dans lesquelles une série de transformations physico-chimiques est réalisée de façon cyclique. Il en résulte la production d'un travail sur l'organe moteur. Celui-ci est un piston qui effectue dans un cylindre un mouvement alternatif dont la cinématique est imposée par le système bielle-manivelle auquel il est lié.

Les moteurs à gaz utilisés peuvent être à allumage par étincelle (cycle d'Otto) ou dual-fuel (cycle diesel). Le principe de la combustion dual-fuel consiste à enflammer un carburant à fort indice d'octane (essence, éthanol, gaz naturel, biogaz, etc.) par un carburant plus réactif comme le diesel. L'inflammation du carburant n'est alors plus contrôlée par l'étincelle créée par une bougie, mais par l'énergie libérée lors de la combustion spontanée du carburant réactif. Les moteurs dual-fuel sont plus souples et plus durables que ceux à allumage par étincelle, mais ils sont aussi plus chers. Concernant la valorisation du biogaz, l'arrêté du 2 octobre 2001 stipule que la fraction d'énergie non

renouvelable (e.g. diesel) pouvant être utilisée dans une installation dual-fuel ne doit pas dépasser 20 % de la quantité d'énergie électrique moyenne produite annuellement [RECORD, 2009b].

La gamme de puissance des moteurs à gaz varie de quelques kW à 10 MW. Ceux fréquemment utilisés ont une puissance de l'ordre d'1 MW électrique, ce qui correspond à une consommation d'environ 600 Nm³/h de biogaz à 50 % de méthane [Chottier, 2011]. Le rendement électrique d'un moteur à gaz est de 25 à 35 % [RECORD, 2009a] pour les faibles puissances et peut atteindre 40 % pour les plus fortes [RECORD, 2009b]. Pour un bon fonctionnement, ces moteurs exigent un biogaz contenant au moins 40 % de méthane. L'installation devient économiquement rentable à partir d'un débit de 500 Nm³/h [RECORD, 2009a]. En France, cette technologie est majoritairement employée pour la production d'électricité à partir de biogaz. Notons que le rendement en cogénération d'un moteur à gaz peut atteindre 90 % [RECORD, 2009a].

➤ Turbine à gaz

Une turbine à gaz comporte un étage de compression du gaz combustible et de l'air comburant, et un étage de détente des gaz de combustion. Le fonctionnement global repose sur le cycle théorique de Brayton. La combustion du biogaz s'effectue soit en entrée de turbine, soit dans une chambre de combustion externe au corps même de la turbine. La combustion étant interne au procédé, la qualité du biogaz doit être supérieure à celle requise pour les turbines à vapeur, travaillant en combustion externe. La détente des gaz de combustion fournit l'énergie cinétique qui actionne la turbine et produit l'énergie mécanique. Le travail fourni par la turbine est transformé en énergie électrique par un alternateur. Les puissances générées sont de plusieurs centaines de kW à 20 MW. A l'échappement, les gaz chauds peuvent être envoyés vers une chaudière de récupération pour produire de la vapeur en cogénération. Cette dernière peut elle-même être utilisée dans une turbine à vapeur : il s'agit alors d'un cycle combiné.

Les turbines à gaz offrent des rendements généralement de l'ordre de 25 à 40 %, selon la puissance [RECORD, 2009b ; RECORD, 2009a]. Le rendement total en cogénération atteint 75 % [RECORD, 2009a]. Au final, les puissances électriques produites par les turbines à gaz sont généralement de l'ordre d'1 MW. Il existe des unités de plus faible puissance appelées micro-turbines produisant entre 30 et 250 kW électriques. Elles ne nécessitent qu'une pression d'entrée de 3-4 bars contre 10-15 bars pour les turbines à gaz, mais possèdent un rendement électrique inférieur (25-30 %) [RECORD, 2009b].

Les turbines à gaz présentent certains avantages par rapport aux moteurs à gaz : la durée de vie est plus longue, les coûts d'exploitation sont plus faibles, les émissions sont moindres (NO_x notamment) et le rendement est moins sensible à la composition du biogaz. En revanche, les turbines nécessitent une étape de compression avec purge des condensats et les coûts d'investissement sont plus élevés [RECORD, 2009b].

➤ Pile à combustible

Cette partie concernant les piles à combustible est plus amplement développée que les précédentes, d'une part parce que ces technologies sont moins connues, et d'autre part parce qu'il s'agit de la filière de valorisation du biogaz retenue pour le projet ANR PILE-EAU-BIOGAZ, support de cette étude.

✓ *Historique et état de développement*

Les piles à combustible ne sont pas des technologies récentes ; elles ont été inventées par Sir William Grove au milieu du 19^{ème} siècle. Leur développement technologique a été beaucoup moins rapide que celui des moteurs à combustion interne, principalement à cause de facteurs économiques, de problèmes liés aux matériaux et de défauts de fonctionnement électrochimique, mais aussi de la profusion et du faible coût des énergies fossiles utilisées dans les moteurs. La première application convaincante a été développée pour le domaine spatial, les piles à combustible étant capables de

fournir de l'électricité, de la chaleur et de l'eau potable à l'équipage. Le développement des piles à combustible a réellement été lancé par le programme Apollo de la NASA, qui a utilisé une pile à combustible alcaline (AFC) pour ses expéditions entre 1960 et 1965. En 1970, la première voiture propulsée par une AFC couplée à une batterie au plomb voit le jour. Depuis les années 1990, la recherche et l'industrie ont porté une attention particulière aux piles à combustible en tant que système de production d'électricité. Les applications visées sont dans le secteur de l'automobile, de la production électrique décentralisée, des générateurs (de secours) de faible puissance (en remplacement des batteries). Un des intérêts des piles à combustible réside dans leur caractère modulaire qui permet de couvrir des gammes de puissance du kW à plusieurs MW.

La production d'électricité à partir de biogaz *via* des piles à combustible est, quant à elle, un mode de valorisation récent, et encore essentiellement au stade du développement en laboratoire ou sur le terrain. En 2006, 36 installations fonctionnant avec des piles à combustible alimentées au biogaz étaient identifiées, principalement aux Etats-Unis et au Japon, pour une production électrique de 8 MW [Pérez Martínez et al., 2008].

✓ Principe de fonctionnement

Une pile à combustible est un générateur électrochimique capable de transformer directement l'énergie chimique d'un combustible (généralement hydrogène, mais également gaz naturel, gaz de charbon ou méthanol) en électricité, chaleur, eau (ou vapeur d'eau) et CO₂, en utilisant un comburant approprié (oxygène de l'air par exemple). Cette conversion directe de l'énergie chimique en énergie électrique est avantageuse par rapport aux moteurs à gaz ou turbines dans lesquels l'énergie chimique est convertie en énergie mécanique (voire préalablement en énergie thermique) avant d'être transformée en énergie électrique. Ainsi, les rendements électriques peuvent atteindre 40-60 %. Contrairement aux moteurs à combustion interne, les piles à combustible peuvent atteindre des rendements en cogénération de l'ordre de 70-80 % pour de faibles puissances [Alptekin et al., 2011]. De plus, en l'absence de combustion, très peu de NO_x, SO_x et particules sont émis.

La Figure 5 schématise le fonctionnement général d'une pile à combustible alimentée en hydrogène (H₂).

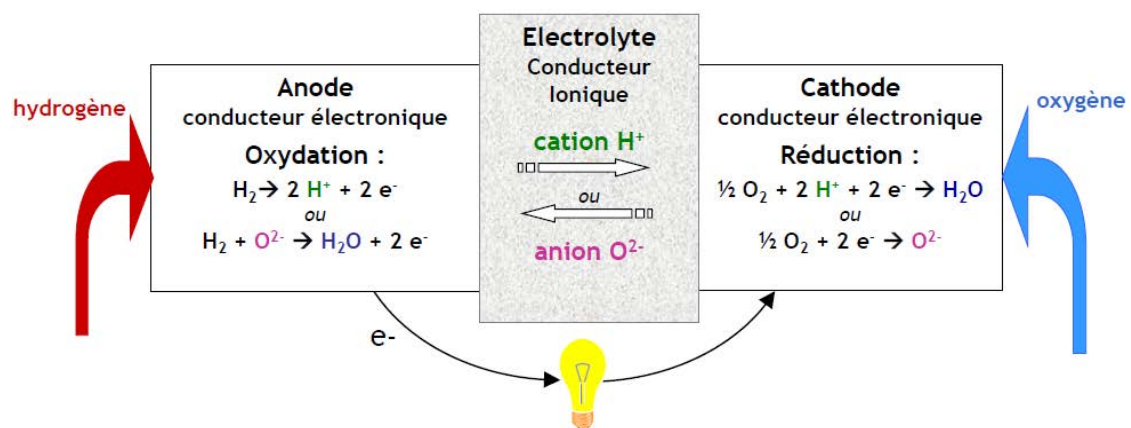


Figure 5 : Principe de fonctionnement d'une pile à combustible [Lefèbre-Joud, 2011]

Une pile à combustible est constituée d'une anode (électrode négative) alimentée en combustible et d'une cathode (électrode positive) alimentée en comburant, ces deux électrodes étant séparées par un électrolyte (conducteur ionique). Les réactants traversent respectivement l'anode et la cathode, et réagissent à l'interface entre les trois phases : gaz, électrolyte et électrode. Les électrodes doivent être poreuses afin de faciliter le transport des gaz entre l'interface triple et le circuit de gaz. La réaction de réduction du comburant (oxygène) se produit à la cathode et celle d'oxydation du combustible à l'anode. Les électrons libérés à l'anode passent par un circuit extérieur jusqu'à la cathode pour participer à la réduction du comburant, tandis que les espèces ioniques (différentes

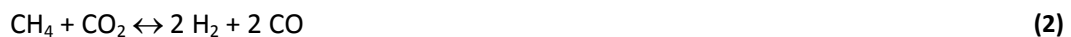
selon le type de pile à combustible) migrent à travers l'électrolyte. Le principe général de la pile à combustible repose sur l'électrolyse inverse de l'eau. Dans le cas d'une pile à combustible alimentée en hydrogène et oxygène, la réaction globale s'écrit suivant l'équation (1).



En vue d'une alimentation de la pile à combustible par du biogaz, un reformage du méthane en hydrogène est nécessaire. Dans certains cas, il peut être interne, c'est-à-dire directement réalisé dans la pile à combustible sans étape supplémentaire. Autrement, un reformage externe préalable est indispensable. Il existe principalement quatre réactions de reformage : le reformage au CO_2 , le vaporeformage, l'oxydation partielle et le reformage autotherme. Après reformage, le mélange gazeux est composé d'hydrogène, d'eau, de monoxyde de carbone (CO), de dioxyde de carbone, de méthane, d'azote (dans le cas de l'oxydation partielle ou du reformage autotherme) et éventuellement de traces d'autres produits.

- Le reformage au CO_2 (« *dry reforming* »)

Le reformage au dioxyde de carbone, donné par l'équation (2), consiste à introduire du CO_2 avec le méthane. Dans le cas du reformage du biogaz, c'est une co-réaction permanente du fait de la teneur importante de CO_2 présente naturellement dans le gaz.



- Le vaporeformage (« *steam reforming* »)

Le vaporeformage (3) consiste à mélanger le méthane et de l'eau sous forme gazeuse en présence d'un catalyseur (nickel, oxydes de cuivre ou de zinc) à 600°C minimum. Parmi les différentes techniques de reformage, cette réaction permet d'obtenir les concentrations les plus importantes en hydrogène.



- L'oxydation partielle

L'oxydation partielle (4) est aussi un procédé utilisé dans des installations industrielles pour produire de l'hydrogène. Contrairement aux autres réactions de reformage présentées, cette réaction est exothermique.



- Le reformage autotherme

Le reformage autotherme (5) est une combinaison des deux procédés précédents : le méthane est mélangé avec de l'air et de l'eau. Cela permet d'utiliser l'exothermicité de l'oxydation partielle pour compenser l'endothermicité du vaporeformage.



✓ Différents types de piles à combustible

Il existe cinq principaux types de piles à combustible fonctionnant à partir d'hydrogène et de l'oxygène de l'air. Les technologies diffèrent essentiellement par le type d'électrolyte mis en jeu. Elles sont généralement classées en fonction du niveau de température de fonctionnement (Figure 6) :

- les piles basse température : piles à électrolyte polymère (PEMFC – *Proton Exchange Membrane Fuel Cells*) et piles à combustible alcaline (AFC – *Alkaline Fuel Cells*),

- les piles moyenne température : piles à combustible à acide phosphorique (PAFC – *Phosphoric Acid Fuel Cells*),
- les piles haute température : piles à carbonate fondu (MCFC – *Molten Carbonate Fuel Cells*) et piles à oxyde solide (SOFC – *Solid Oxide Fuel cells*).

Selon le type de pile, une large gamme d'application est couverte, du W au MW.

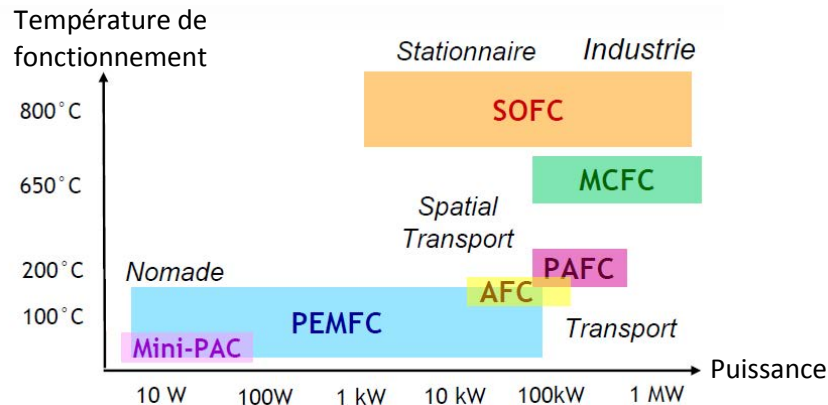


Figure 6 : Types de piles à combustible (PAC) en fonction de leur puissance et température de fonctionnement [Lefèbvre-Joud, 2011]

Les plus gros efforts de développement sont actuellement concentrés sur les piles PEMFC, technologie qui a été retenue par tous les grands constructeurs automobiles comme convertisseur électrochimique des véhicules légers du futur. Ces efforts de recherche visent à augmenter les performances et diminuer le coût, aussi bien de la pile elle-même que de ses périphériques. La PEMFC suscite un intérêt pour la valorisation du biogaz car c'est la technologie la plus développée, mais elle nécessite une épuration poussée du biogaz pour obtenir une qualité proche du gaz naturel de type H (haut pouvoir calorifique – Tableau 2). En effet, la technologie PEMFC ne permet pas un reformage interne du biogaz et est sensible au CO et SO₂.

Les technologies à haute température (MCFC, SOFC) offrent la possibilité d'un reformage interne du biogaz directement dans le compartiment anodique de la pile. Cette option est intéressante puisqu'elle évite le recours à un reformeur externe, simplifiant la conception pour des transferts de chaleur et de masse efficaces. La température élevée des gaz en sortie de pile permet une intégration thermique complète du procédé de reformage le plus souvent endothermique [Pérez Martínez et al., 2008]. Ces piles à combustible paraissent les plus prometteuses pour l'utilisation de biogaz, mais sont encore peu développées aujourd'hui. Des prototypes de MCFC de quelques dizaines de kW à 2 MW alimentés par du biogaz ont été construits et testés depuis plusieurs années [RECORD, 2009b]. Le producteur FuelCell Energy annonce des rendements électriques de 47 % et de 90 % en cogénération pour son modèle de MCFC (Direct FuelCell®) à reformage interne du biogaz. Il propose une SOFC atteignant 50-60 % de rendement électrique avec du gaz naturel et cherche à la développer pour des applications biogaz.

✓ *SOFC : fonctionnement, configuration et avantages*

Notamment en raison des divers avantages précités, la technologie SOFC a été retenue dans le cadre du projet ANR PILE-EAU-BIOGAZ. Ainsi, une attention particulière est portée aux SOFC dans ce paragraphe.

Le principe de fonctionnement d'une pile SOFC est décrit plus en détail sur la Figure 7. Si l'hydrogène et l'oxygène sont utilisés comme gaz combustible et comburant, les réactions électrochimiques mises en jeu sont décrites par l'ensemble d'équations (6). Les ions oxygène O²⁻ formés à la cathode migrent à travers l'électrolyte grâce à la différence de potentiel chimique de l'oxygène entre la cathode (0,01 atm < P_{O₂} < 1 atm) et l'anode (10⁻²⁷ atm < P_{O₂} < 10⁻¹³ atm) [ANR PILE-EAU-BIOGAZ, 2011].

Cathode : $\frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) + 2 \text{e}^- (\text{cathode}) \rightarrow \text{O}^{2-} (\text{électrolyte})$

Anode : $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{O}^{2-} (\text{électrolyte}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + 2 \text{e}^- (\text{anode})$

Totale : $\frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{g})$

(6)

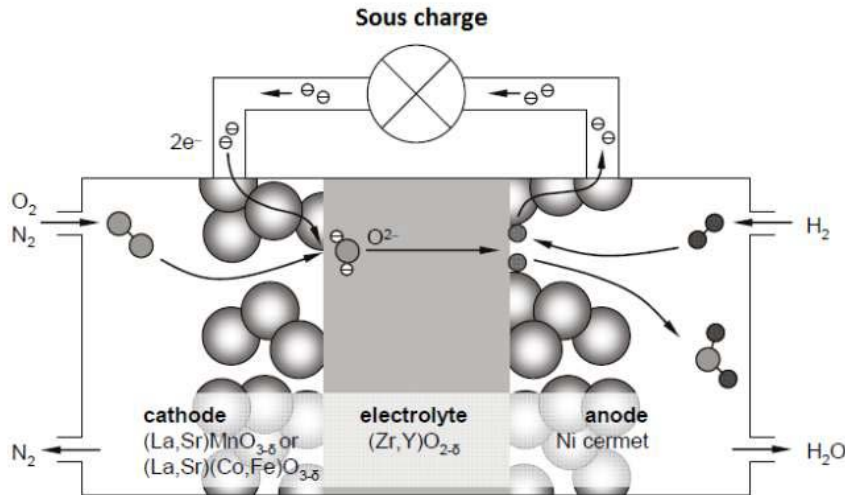


Figure 7 : Principe de fonctionnement d'une SOFC utilisant l'hydrogène comme gaz combustible et l'oxygène de l'air comme comburant [ANR PILE-EAU-BIOGAZ, 2011]

Il existe deux principales architectures de piles SOFC : les configurations tubulaires (Siemens-Westinghouse Electric Corp.) et planaires (Sulzer-Hexis).

Dans la technologie tubulaire, l'anode, l'électrolyte et la cathode sont déposés sous forme de couches concentriques sur un tube support en zircone poreuse. L'air passe à l'intérieur du tube support tandis que le combustible passe à l'extérieur de la structure. La majeure partie du combustible est oxydée et l'excédent est brûlé avec l'air sortant. La chaleur ainsi produite sert à réchauffer les gaz réactifs entrants. Les tubes sont placés en parallèle et connectés entre eux par des feutres de nickel. Cette technologie évite le recours à une étanchéité haute température entre compartiments anodique et cathodique, mais est peu compacte.

La technologie planaire conduit à une structure beaucoup plus compacte que la technologie tubulaire. La cellule élémentaire, de forme carrée ou circulaire, est constituée d'un empilement plan des trois couches : anode, électrolyte et cathode. Des plaques bipolaires, ou interconnecteurs, assurent la liaison électrique entre chaque cellule élémentaire lorsqu'elles sont assemblées. L'étanchéité aux gaz doit être assurée entre chaque cellule élémentaire ; des joints en verre, en vitrocéramique ou métalliques sont classiquement utilisés. Il existe trois géométries pour supporter mécaniquement l'empilement : anode support, électrolyte support et interconnecteurs supports. La sélection de la géométrie dépend du type de fonctionnement. En particulier, si la pile doit fonctionner en reformage interne d'hydrocarbures, le volume de l'anode doit être suffisant pour permettre la production d'hydrogène : la géométrie à anode support est donc plus adaptée.

Malgré les efforts actuels, les SOFC connaissent un développement industriel moins important que les PAFC ou les MCFC. Cependant, elles représentent les plus grands espoirs pour l'utilisation de combustibles autres que l'hydrogène avec de bons rendements électriques (50 % environ) et une meilleure tolérance aux impuretés [Xuan et al., 2009 ; Alves et al., 2013]. La température de fonctionnement élevée des SOFC (800-1000°C) présente un double avantage. Elle permet, d'une part, la valorisation de la chaleur récupérée voire le couplage de la pile à une turbine à gaz permettant d'atteindre pour le système combiné des rendements électriques de 80 % [Lefèbre-Joud, 2011] et, d'autre part, d'envisager le reformage *in situ* du combustible. Notons que la température de fonctionnement élevée des SOFC est nécessaire afin que l'électrolyte ait une conductivité ionique suffisante. Les recherches actuelles sont consacrées principalement à la diminution de la température de fonctionnement des SOFC vers 800°C et à la mise en œuvre de

matériaux d'électrode susceptibles d'être plus performants avec d'autres combustibles que l'hydrogène. L'utilisation de combustibles carbonés nécessite d'utiliser des matériaux d'anode qui inhibent la formation d'un dépôt de carbone, et si possible favorisent le reformage *in situ* du combustible. Aucun matériau d'anode ne donne, actuellement, pleinement satisfaction.

✓ SOFC : exemples d'applications

Divers exemples de réalisation de couplages biogaz – piles à combustible sont mentionnés dans la littérature. Les premiers essais d'alimentation de piles à combustible (PAFC) avec du biogaz datent des années 90 [Sandelli et Spiegel, 1992 ; Sandelli et al., 1994]. Les études mettant en jeu des SOFC sont plus rares.

Une SOFC d'1 kW électrique (Sulzer-Hexis) fonctionnant à 900°C a été alimentée pendant un an (2001) par un biogaz agricole en Suisse (Lully). Avec un module de 60 cellules (surface active 100 cm²), un rendement électrique de 26,5 % a été obtenu, correspondant à une densité de courant de 336 mA/cm².

Le gouvernement suédois a installé en 2002 deux SOFC de 5 kW alimentées par un biogaz produit par une STEP près de Stockholm, en vue de développer un projet résidentiel de 8000 unités.

Pour sa part, l'agence de protection de l'environnement américaine a subventionné deux projets de valorisation des biogaz issus d'ISDND à l'aide de piles à combustible SOFC, l'un près de Los Angeles, l'autre dans le Connecticut [Spiegel et Preston, 2003b]. Cette dernière installation a fonctionné pendant un an et a fourni une puissance maximale de 165 kW (soit 35 kW inférieure à la puissance obtenue lorsque la pile est alimentée par du gaz naturel).

Récemment, le projet européen Biocell (2009-2012, <http://www.life-biocell.eu>) a mis en œuvre une SOFC alimentée par du biogaz de STEP en Espagne (Mataró). La SOFC de 2,8 kW fonctionne à 850°C ; des rendements électriques de 40-45 % et de 75 % en cogénération ont été obtenus.

c. Substitut au gaz naturel

De façon générale, le biogaz peut être utilisé en substitut du gaz naturel dans toutes les applications où celui-ci est utilisé comme combustible. Toutefois, le niveau de qualité requis doit être similaire à celui du gaz naturel. En particulier, le CO₂ doit être éliminé pour produire du « biométhane », dont le pouvoir énergétique est comparable à celui du gaz naturel. Cette étape se nomme enrichissement ou « *upgrading* ». Ce type de valorisation est encore en voie de développement.

➤ Injection dans le réseau

EurObserv'ER [2013] identifie l'injection de biométhane dans le réseau de gaz naturel comme la troisième voie de valorisation du biogaz dans l'UE. Fin 2012, l'agence allemande pour l'énergie recensait en Europe (UE + Norvège et Suisse) plus de 152 unités de méthanisation injectant dans le réseau de gaz naturel. L'Allemagne est de loin le leader, avec 130 unités en novembre 2013, soit une capacité d'injection de 80 390 Nm³/h. Le développement n'est pas achevé puisque 28 unités étaient en construction et 33 en projet. Les prévisions allemandes pour 2017 s'élèvent à 113 000 Nm³/h. Sept autres pays de l'UE pratiquent l'injection au réseau : l'Autriche, les Pays-Bas, le Royaume-Uni, la France, l'Espagne, la Finlande et le Luxembourg. Cette voie de valorisation permet à la fois de stocker et de délocaliser l'usage de la production, à condition que cette dernière soit à proximité d'un réseau.

En France, l'injection de biométhane dans le réseau de gaz naturel est théoriquement autorisée depuis le 3 janvier 2003 par la loi relative aux marchés du gaz et de l'électricité et au service public de l'énergie. Toutefois, le premier raccordement au réseau de GrDF (Gaz réseau Distribution France) a été inauguré en 2011 sur le Centre de Valorisation Organique de Lille-Sequedin conçu par Lille Métropole Communauté Urbaine. Plus d'un million de mètres cubes de biométhane sont injectés

annuellement. Le biogaz est produit à partir de biodéchets (fraction fermentescible des ordures ménagères, déchets verts et déchets de restauration de collectivités) dans trois digesteurs de 2000 m³ maintenus à 57°C.

Le site de méthanisation Méthavalor de Morsbach géré par le Sydeme (Syndicat Mixte de Transport et de Traitement des Déchets Ménagers de Moselle-Est), est le second site d'injection au réseau GrDF. 5 500 000 Nm³/an de biogaz sont produits à partir de biodéchets ménagers, de déchets verts, de déchets de restauration collective et d'industries agroalimentaires. 400 000 Nm³/an de biométhane sont produits afin d'être injectés dans le réseau de gaz naturel (4 000 MWh/an). Le reste (4 700 000 Nm³/an) est valorisé par co-génération : l'électricité (10 900 MWh/an) est vendue au réseau ErDF (Electricité réseau Distribution France) et la chaleur injectée dans le réseau local de chaleur (12 400 MWh/an).

Le 28 août 2013, la première injection de biométhane est mise en service en île de France (3^{ème} site d'injection de biométhane opéré par GrDF). Dans cette unité de méthanisation de la Ferme d'Arcy, les déchets qui alimentent les digesteurs proviennent de l'exploitation agricole (résidus de cultures, d'élevage et déchets verts) ainsi que d'une laiterie voisine. Environ 8 GWh de biométhane devraient être injectés chaque année, soit l'équivalent de la consommation annuelle de 1 600 logements basse consommation.

Le quatrième site d'injection de biométhane vient d'être mis en service le 18 avril 2014. Agri-biométhane est situé à Mortagne sur Sèvre en Vendée et est porté par 10 agriculteurs. Leurs effluents d'élevage mélangés à des déchets agroalimentaires devraient permettre de produire 6 GWh/an de biométhane et d'économiser 75 t d'engrais chimiques par an grâce à la valorisation du digestat.

Notons que depuis 2011, il est possible d'injecter dans le réseau GrDF du biométhane issu de la méthanisation des déchets ménagers, des déchets et produits agricoles et des ISDND. L'autorisation d'injection de biométhane issu de boues de STEP vient d'être accordée le 24 juin 2014. En revanche, l'injection de biométhane produit à partir de déchets industriels n'est pas autorisée. Le producteur doit fournir un biométhane satisfaisant les spécifications du gaz naturel (caractéristiques physico-chimiques permettant de garantir une bonne combustion, un niveau de facturation équivalent à celui du gaz naturel, la sécurité des usagers et la préservation de l'intégrité des canalisations) données dans le Tableau 2. GrDF assure ensuite l'odorisation, le contrôle de la conformité du biométhane, la régulation en pression pour permettre l'injection (priorité est laissée au biométhane par rapport au gaz naturel) et le comptage du biométhane injecté pour permettre la facturation du gaz aux tarifs fixés par l'arrêté du 23 novembre 2011.

En France, plus de 350 projets d'injection de biométhane dans le réseau de distribution de gaz sont en cours d'étude par GrDF. En 2014, entre 17 et 20 installations devraient être raccordées. Les prévisions du distributeur à l'horizon 2020 sont de 5 à 16 TWh de biométhane injectés dans le réseau.

| Caractéristiques | Spécifications |
|--|---|
| Pouvoir calorifique supérieur (PCS) (conditions de combustion 0°C et 1 atm) | Gaz de type H ¹ : 10,7-12,8 kWh/Nm ³ Gaz de type B ² : 9,5-10,5 kWh/Nm ³ |
| Indice de Wobbe ³ (conditions de combustion 0°C et 1 atm) | Gaz de type H : 13,6-15,7 kWh/Nm ³ Gaz de type B : 12,0-13,1 kWh/Nm ³ |
| Densité (d) | 0,555-0,7 |
| Point de rosée | < -5°C à la pression maximale de service du réseau en aval du raccordement |
| Point de rosée hydrocarbures | < -2°C à 70 bar |
| Teneur en soufre total | < 30 mg _s /Nm ³ |
| Teneur en soufre mercaptique | < 6 mg _s /Nm ³ |
| Teneur en sulfure d'hydrogène + oxysulfure de carbone | < 5 mg _s /Nm ³ |
| Teneur en CO ₂ | < 2,5 % molaire |
| Teneur en tétrahydrothiophène | 15-40 mg/Nm ³ |
| Teneur en O ₂ | < 100 ppmv |
| Hg | < 1 µg/Nm ³ |
| Cl | < 1 mg/Nm ³ |
| F | < 10 mg/Nm ³ |
| H ₂ | < 6 % |
| NH ₃ | < 3 mg/Nm ³ |
| CO | < 2 % |

¹ Gaz de type H : à haut pouvoir calorifique

² Gaz de type B : à faible pouvoir calorifique

³ Indice de Wobbe = PCS/d^{0,5}

Tableau 2 : Caractéristiques physico-chimiques requises pour l'injection de gaz autres que le gaz naturel dans le réseau GrDF [GrDF, 2009]

➤ Carburant pour véhicules

Le biométhane carburant (bioGNV) doit remplir les mêmes conditions de qualité que le gaz naturel véhicule (GNV) afin de pouvoir s'y substituer sans difficultés techniques ni administratives. En particulier, le bioGNV doit être comprimé à 200 bar et avoir un point de rosée de -20 °C¹.

En Europe, divers acteurs participent au développement de cette filière, à l'image du projet européen Biogasmax (2006-2010), auquel Lille Métropole a participé. Lille Métropole est pionnière dans ce domaine en France : depuis 1994, des bus lillois circulent au biométhane. Initialement, le principal site de production était la STEP de Marquette-lez-Lille, capable d'alimenter l'équivalent de 4 « biobus », soit environ 1 200 Nm³/jour, à partir d'un excédent de biogaz jusqu'alors brûlé en torchère. Aujourd'hui, Lille Métropole compte également sur le site d'injection de Lille-Sedequin, qui produit 4 100 000 Nm³/an de biométhane pour l'alimentation de la flotte de bus urbains de la métropole. L'émission de 8 600 t_{CO2}/an est ainsi évitée.

d. Freins à la valorisation

L'atout du biogaz est son contenu en méthane qui lui confère un potentiel énergétique intéressant et lui permet de se substituer au moins partiellement aux énergies fossiles. Malheureusement, le méthane n'est pas le seul constituant du biogaz. Certains modes de valorisation nécessitent l'élimination du CO₂, de l'eau et de l'oxygène. Ces composés ne sont pas pénalisants pour une valorisation en SOFC. Le principal obstacle à la valorisation énergétique du biogaz réside dans la présence de composés traces, dont les faibles teneurs s'avèrent néanmoins nuisibles. Selon le type de technologie utilisé, les seuils de tolérance sont plus ou moins exigeants.

¹ Les conversions température du point de rosée/teneur en eau du gaz sont données dans la norme ISO 18 453.

I.3. Impact de la composition du biogaz sur la valorisation en SOFC

I.3.1. Les majeurs

a. Le méthane et le dioxyde de carbone

Plus le biogaz est chargé en méthane, plus le rendement énergétique est important. Pour une utilisation en SOFC, la présence de CO₂ n'est pas néfaste. Ce gaz se comporte simplement comme un diluant, réduisant le potentiel énergétique volumique. De plus, il participe au reformage du méthane selon la réaction (2). Toutefois, l'utilisation de combustibles carbonés tels que CH₄ peut entraîner la formation d'un dépôt de carbone solide au sein de l'anode. Un ratio volumique 60% CH₄/40 % CO₂, typique des biogaz, est suffisamment élevé pour entraîner un tel dépôt par craquage du méthane (réaction de Boudouard (7)). La formation de coke (C) à la surface du catalyseur (présent à l'anode) empêche l'hydrogène et le monoxyde de carbone d'entrer en contact avec lui [Alves et al., 2013]. Le catalyseur peut alors subir une réoxydation menant à une détérioration de la pile.



b. L'eau

L'eau n'est pas préjudiciable non plus ; au contraire, elle est indispensable à la réaction de vaporeformage (3), évitant le dépôt de carbone (injection d'un oxydant supplémentaire au CO₂). Toutefois, l'apport d'eau doit être bien régulé : l'eau doit être correctement vaporisée en entrée sous peine d'engorger la structure poreuse de l'électrode et d'obstruer une partie des sites actifs. En outre, la vapeur d'eau peut volatiliser les particules de nickel constituant l'anode, entraînant une baisse des performances de la pile (chute de tension).

c. L'oxygène

Le dioxygène participe également à la conversion du méthane en hydrogène *via* la réaction dite d'oxydation partielle (4). Néanmoins, la présence d'oxygène au sein de l'anode peut conduire sur le long terme à une modification de la structure du catalyseur.

d. L'azote

L'azote contenu dans le biogaz est un gaz inerte ; il contribue seulement à la dilution du gaz.

I.3.2. Les mineurs

Selon Schweigkofler et Niessner [2001], plus d'une centaine d'éléments traces peut être recensée dans les biogaz, pour une concentration totale de l'ordre 0,15 % en volume. Dix-sept familles chimiques ont été dénombrées, parmi lesquelles les composés soufrés, les composés organiques volatils du silicium (COVSi) et les composés chlorés sont particulièrement préjudiciables pour les unités de valorisation énergétique, notamment l'anode des piles à combustible [Papadias et al., 2012].

Cette synthèse, visant à identifier les principaux composés en termes d'occurrence et de concentration pour les trois familles préjudiciables identifiées, s'appuie sur diverses sources bibliographiques, dont le travail de recensement de Papadias et al. [2012], réalisé à partir d'une revue des données publiques publiées par des fabricants et des chercheurs.

a. Les composés soufrés

Les composés soufrés habituellement analysés dans les biogaz sont de la famille des sulfures et des mercaptans. Le Tableau 3 synthétise les données de composition en éléments soufrés principaux [Poulleau, 2002 ; Rasi et al., 2007 ; INERIS, 2009 ; RECORD, 2009b ; Boulinguez, 2010 ; Chottier, 2011

; Papadias et al., 2012]. Le sulfure d'hydrogène (H_2S) est le composé majoritaire et sa teneur dépend de la nature du substrat traité [Peu et al., 2012]. Il provient de la réduction des sulfates (SO_4^{2-}) et des composés organiques contenant du soufre par des bactéries sulfato-réductrices, ainsi que de la dégradation des acides aminés tels que la méthionine, la cystine, la cystéine ou la taurine [INERIS, 2009]. Sa teneur est très variable d'un biogaz à l'autre, mais fréquemment très élevée (plusieurs centaines de ppmv).

| | | | Origine du biogaz | | |
|-------------|---------------------------------|--------------------|-------------------|---------|----------|
| | | | ISDND | STEP | Agricole |
| Composition | Sulfure d'hydrogène (H_2S) | ppmv | 0-5150 | 0-6790 | 0-6667 |
| | | mg/Nm ³ | 0-7725 | 0-10185 | 0-10000 |
| | Diméthylsulfure (CH_3SCH_3) | ppmv | 0-14 | 0-0,3 | < 10 |
| | | mg/Nm ³ | 0-40 | 0-0,8 | < 28 |
| | Méthylmercaptan (CH_3SH) | ppmv | 0-95 | 0-1 | < 100 |
| | | mg/Nm ³ | 0-200 | 0-2 | < 21 |
| | Ethylmercaptan (C_2H_5SH) | ppmv | 0-20 | 0-1 | < 1 |
| | | mg/Nm ³ | 0-56 | 0-3 | < 3 |

Tableau 3 : Principaux composés soufrés analysés dans les biogaz d'ISDND, de STEP et d'installations agricoles

Précisons que des concentrations en H_2S plus élevées peuvent être mesurées dans les biogaz d'ISDND recevant des déchets industriels, où d'importantes quantités de plâtre, boues de stations d'épuration, ou déchets de démolition (riches en gypse) sont entreposés [Arnold, 2009].

L' H_2S est l'une des principales sources de nuisances lors de la valorisation énergétique du biogaz. En présence d'humidité, il peut conduire à la dégradation des surfaces métalliques, à la fois en raison de ses propriétés acides et par la formation de sulfures métalliques. En particulier pour les applications en piles à combustible, les espèces soufrées désactivent les catalyseurs (présents à l'anode de la pile et dans le reformeur, le cas échéant) en réagissant avec les métaux pour former des sulfures [Papadias et al., 2012], ce qui provoque une production moindre d'hydrogène [Alves et al., 2013]. Les piles à combustible à haute température telles que les SOFC sont plus tolérantes que celles à basse température ; toutefois, le reformage interne du biogaz induit une plus grande sensibilité aux sulfures [Sasaki et al., 2007]. Matsuzaki et Yasuda [2000] ont montré l'effet néfaste d' H_2S sur une pile SOFC pour des concentrations inférieures à 0,1 ppmv. La présence de composés soufrés (H_2S notamment) se traduit par une chute de la tension initiale au niveau de la cellule ; la présence de mercaptans induit en plus une diminution progressive de la tension [Haga et al., 2008]. Le lecteur intéressé par les mécanismes de dégradation pourra notamment se référer à l'article de Mai Thi et al. [2013].

Il convient également de souligner qu' H_2S est à l'origine de nuisances olfactives caractérisées par une odeur « d'œuf pourri » (seuil olfactif de l'homme 0,02-0,1 ppmv). De plus, il est toxique pour l'homme : une exposition d'une demi-heure à une concentration de 300 ppmv dans l'air entraîne des effets irréversibles, et est mortelle à 600 ppmv [INERIS, 2000]. Une exposition de 2 à 15 min à 150-200 ppmv entraîne une anesthésie de l'odorat.

b. Les composés organiques volatils du silicium (COVSi)

La famille des composés organiques volatils du silicium comprend principalement les siloxanes, les silanes, les silarènes et les silanols [Ohannessian, 2008]. Parmi les centaines de molécules siliciées

pouvant répondre à la définition des COV au sens de la directive 1999/13/CE¹, seule une dizaine est classiquement recherchée dans les biogaz : les siloxanes linéaires (L2, L3, L4 et L5), les siloxanes cycliques (D3, D4, D5 et D6), le triméthylsilane (TMS) et le triméthylsilanol (TMSol) [Chottier, 2011]. Leur dénomination et formule chimique semi-développée sont données dans le Tableau 4 ; leurs propriétés physico-chimiques sont consignées dans le Tableau 5.

Comme les siloxanes représentent la majorité des COVSi étudiés dans les biogaz, les COVSi sont communément mais restrictivement appelés « siloxanes ». La présence de COVSi dans les biogaz est à relier directement à la consommation de produits siliconés par les ménages et les entreprises [Ohannessian, 2008 ; Chottier, 2011], qui ne cesse de croître ces dernières années (6 %/an depuis 1990 d'après le Centre Européen des Silicones). En effet, l'utilisation massive des silicones dans nos produits de consommation courante ainsi que dans le bâtiment, l'automobile et un grand nombre d'industries, entraîne leur dispersion dans l'environnement [Laubie et Germain, 2013]. Les silicones sont des polymères de synthèse caractérisés par leur groupement siloxane -Si-O-Si-. Ils sont principalement retrouvés sous forme de polymères à chaînes longues (huiles, élastomères, résines) dans les joints, composants électroniques, papiers d'emballage, pansements, vêtements imperméables, ustensiles de cuisine, etc., et sous forme de composés de faible masse molaire (en général cycliques) dans les cosmétiques, les détergents, les peintures, les vernis, etc. [Biron, 2007 ; Laubie et Germain, 2013].

Ainsi, les composés de faible masse molaire vont partiellement se volatiliser, mais, selon la nature des produits dans lesquels ils sont utilisés, une partie non négligeable est véhiculée par les eaux usées jusqu'aux STEP. Etant majoritairement peu solubles dans l'eau, les COVSi ont tendance à s'adsorber sur les floccs formés dans les bassins d'aération [Soreanu et al., 2011]. Au cours de la digestion anaérobie des boues chargées en COVSi, la température et la dégradation de la matière organique entraînent une désorption de la majorité de ces composés dans le biogaz [Appels et al., 2008]. Les siloxanes cycliques D4 et D5 sont les deux principaux COVSi quantifiés dans les biogaz de STEP (Tableau 6). Les molécules plus petites comme le D3 se volatilisent rapidement et sont donc peu présentes dans les eaux usées, alors que les molécules plus lourdes (D6) se volatilisent peu à cause de leur faible pression de vapeur et restent adsorbées dans les boues [Schweigkofler et Niessner, 2001].

Les silicones peuvent aussi avoir pour exutoire le déchet solide et *in fine* l'ISDND. Ces polymères siliconés, de plus forte masse molaire, peuvent alors être dégradés dans l'ISDND en composés plus petits et volatils (COVSi) avant d'être entraînés avec le biogaz. Leur présence dans les biogaz est donc le résultat d'une succession de réactions hydrolytiques [Ohannessian, 2008 ; Chottier, 2011]. Le D4 et le TMSol sont principalement analysés dans les biogaz d'ISDND (Tableau 6) [Crest et al., 2009]. Notons que très peu de données sont disponibles pour les biogaz issus d'installations agricoles. Cependant, étant donnée la nature des substrats généralement digérés, il est rare que des COVSi soient formés.

¹ Les COV sont définis comme étant toute molécule :

- « contenant au moins un atome de carbone associé à au moins un élément de la liste suivante : hydrogène, halogène, oxygène, silicium, soufre, phosphore ou azote, à l'exception des oxydes de carbones, des carbonates et bicarbonates inorganiques » ;
- et « dont la pression de vapeur à 293,15 K est au moins égale à 0,01 kPa ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières ».

Remarque : d'après cette définition, les siloxanes L4, L5 et D6 ne devraient pas, en toute rigueur, être considérés comme des COVSi, leur pression de vapeur étant inférieure à 0,01 kPa à 293,15 K (Tableau 5).

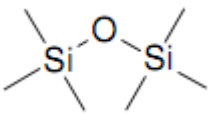
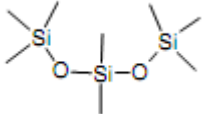
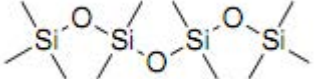
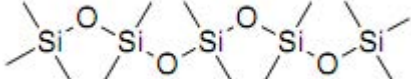
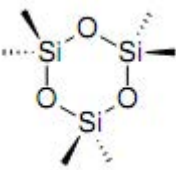
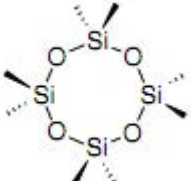
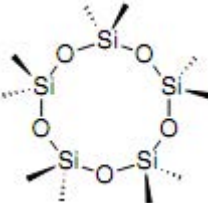
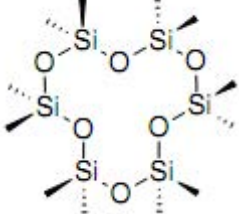
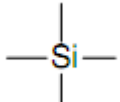
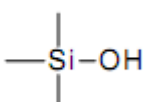
| Nom usuel | Nom et formule chimique semi-développée | Nom usuel | Nom et formule chimique semi-développée |
|-----------|--|-----------|---|
| L2 | Hexaméthylidisiloxane  | L3 | Octaméthyltrisiloxane  |
| L4 | Décaméthyltétrasiloxane  | L5 | Dodécaméthylpentasiloxane  |
| D3 | Hexaméthylcyclotrisiloxane  | D4 | Octaméthylcyclotétrasiloxane  |
| D5 | Décaméthylcyclopentasiloxane  | D6 | Dodécaméthylcyclohexasiloxane  |
| TMS | Tétraméthylsilane  | TMSol | Triméthylsilanol  |

Tableau 4 : Principaux COVSi des biogaz

| Composé | M (g/mol) | T _{ébul} (°C) | T _{fusion} (°C) | Densité (25°C) | Log K _{ow} (25°C) | Solubilité dans l'eau à 25°C (mg/L) | P _{vap} à 25°C (kPa) |
|---------|-----------|------------------------|--------------------------|----------------|----------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|
| L2 | 162,38 | 101 | -59 | 0,764 | 4,76 | 2,88 | 5,52 |
| L3 | 236,54 | 153 | -82 | 0,822 | 5,35 | 0,15 | 0,58 |
| L4 | 310,69 | 194 | -68 | 0,853 | 5,93 | 0,007 | 0,0084 |
| L5 | 384,85 | 230 | -81 | 0,875 | 6,52 | 0,00031 | 0,0007 |
| D3 | 222,47 | 134 | 60 | - | 4,47 | 1,57 | 1,55 |
| D4 | 296,62 | 175 | 17 | 0,955 | 5,09 | 0,055 | 0,21 |
| D5 | 370,78 | 210 | -38 | 0,958 | 5,71 | 0,047 | 0,038 |
| D6 | 444,92 | 245 | -3 | 0,959 | 6,33 | 0,005 | 0,0061 |
| TMSol | 90,17 | 99 | -12 | 0,950 | 1,15 | 995 | 9,85 |
| TMS | 88,22 | 27 | -99 | 0,677 | 3,24 | 19,6 | 95,1 |

M : Masse molaire

T_{ébul} : température d'ébullitionK_{ow} : coefficient de partage octanol/eauT_{fusion} : température de fusionP_{vap} : pression de vapeur saturante

Tableau 5 : Caractéristiques physico-chimiques des principaux COVSi des biogaz à pression atmosphérique [Chottier, 2011]

Le Tableau 6 indique les gammes de concentrations en COVSi retrouvées dans les biogaz de STEP et d'ISDND [Schweigkofler et Niessner, 1999 ; Crest et al., 2009 ; Boulinguez, 2010 ; Chottier, 2011 ;

Soreanu et al., 2011 ; Papadias et al., 2012 ; Raich-Montiu et al., 2014]. Crest et al. [2009] indiquent que les teneurs en COVSi dans les biogaz de STEP sont généralement plus faibles ($< 20 \text{ mg}_{\text{Si}}/\text{Nm}^3$) que celles mesurées dans les biogaz d'ISDND (jusqu'à $30 \text{ mg}_{\text{Si}}/\text{Nm}^3$). Toutefois, Dewil et al. [2006] mentionnent des concentrations jusqu'à $400 \text{ mg}_{\text{COVSi}}/\text{m}^3$ pour les biogaz de STEP, et seulement jusqu'à $36 \text{ mg}_{\text{COVSi}}/\text{m}^3$ pour ceux d'ISDND. Wheless et Pierce [2004] font état d'une concentration maximale de $140 \text{ mg}_{\text{COVSi}}/\text{m}^3$ dans un biogaz d'ISDND (parmi 28 analysés), le D4 représentant environ 60 % des COVSi quantifiés. Les teneurs en COVSi semblent fortement dépendantes des effluents/déchets enfouis et de la température [Crest et al., 2009 ; Parker et al., 2013 ; Raich-Montiu et al., 2014].

| | | | ISDND | STEP |
|-------------|-------|--------------------|--------|----------|
| Composition | L2 | ppmv | 0-4,4 | 0-2,3 |
| | | mg/Nm ³ | 0-32 | 0-16 |
| | L3 | ppmv | 0-0,6 | 0-0,5 |
| | | mg/Nm ³ | 0-6 | 0-5 |
| | D3 | ppmv | 0-1,4 | 0-8,7 |
| | | mg/Nm ³ | 0-14 | 0-86 |
| | D4 | ppmv | 0-4,8 | 0,1-20,1 |
| | | mg/Nm ³ | 0-63 | 1,5-266 |
| | D5 | ppmv | 0-2,1 | 0,6-18,1 |
| | | mg/Nm ³ | 1-36 | 10-301 |
| | TMSol | ppmv | 0-11,8 | 0-5,3 |
| | | mg/Nm ³ | 0-47 | 0-21 |

Tableau 6 : Concentrations des principaux COVSi mesurées dans les biogaz d'ISDND et de STEP

Dans le Tableau 6, les concentrations sont données pour chaque composé individuellement. Notons que les teneurs sont souvent exprimées en COVSi totaux ou silicium total sans dissocier les composés.

L'analyse des COVSi dans les biogaz est encore controversée. Aucune norme ne standardise ces mesures. Les prélèvements gazeux sont délicats en raison de la diversité des COVSi et de leurs propriétés physico-chimiques particulières. La seconde difficulté réside dans l'omniprésence des silicones dans les appareillages analytiques pouvant biaiser les résultats [Chottier, 2011 ; Parker et al., 2013 ; Raich-Montiu et al., 2014].

Les COVSi ne représentent pas, *a priori*, un risque polluant direct pour l'environnement ; cependant, à haute température en milieu oxydant, leur présence dans les biogaz est à l'origine de dépôts solides de composés minéraux siliciés (dont silice et silicates). Ces dépôts peuvent affecter différents composants des piles à combustible tels que les échangeurs de chaleur, les catalyseurs et les capteurs [Papadias et al., 2012]. Diverses études concernant l'impact des COVSi ont été réalisées pour une valorisation dans des moteurs et turbines à gaz ; en revanche, peu de connaissances existent sur l'influence des COVSi sur les performances des SOFC [Arnold, 2009]. Haga et al. [2008] ont montré que 10 ppmv de D5 (en matrice H₂ humidifiée à 3 %) conduisent à une destruction

irréversible de la SOFC en 30 h à 1000°C (chute de tension), à cause de la formation de microcristaux de silice à la surface poreuse de l'anode. A 800°C, la dégradation est presque immédiate.

c. Les composés halogénés

Les composés halogénés analysés dans les biogaz appartiennent majoritairement à la famille des chlorés et, dans une moindre mesure, à celle des fluorés. Ils sont majoritairement d'origine anthropique. La mise en ISDND d'aérosols, solvants de peinture, agents de nettoyage à sec, réfrigérants, agents plastifiants, mousses plastiques contribuent à leur présence dans les biogaz [Allen et al., 1997 ; Boulinguez, 2010 ; Papadias et al., 2012]. La plupart de ces composés est stable et se dégrade lentement ; ils sont donc retrouvés dans les biogaz pendant une longue période. Les rejets industriels de solvants peuvent expliquer la présence de molécules chlorées dans les biogaz de STEP.

Le Tableau 7 récapitule les gammes de concentration des principaux composés halogénés mesurées dans des biogaz d'ISDND et de STEP [Allen et al., 1997 ; Papadias et al., 2012]. Notons que ces composés sont peu suivis ; peu de résultats sont donc disponibles. Les concentrations caractéristiques sont beaucoup plus élevées dans les biogaz d'ISDND que dans ceux de STEP. Spiegel et al. [1999] rapportent des concentrations en chlore total entre 15 et 67 ppmv (24-106 mg_{Cl}/Nm³) dans des biogaz d'ISDND. Allen et al. [1997] indiquent des concentrations en chlore total dans des biogaz d'ISDND plus élevées, entre 260 et 1240 mg/m³.

| | | | ISDND | STEP |
|-------------|--|--------------------|-------|--------|
| Composition | Dichlorométhane (CH ₂ Cl ₂) | ppmv | 0-40 | - |
| | | mg/Nm ³ | 0-152 | - |
| | Tétrachlorométhane (CCl ₄) | ppmv | 0-124 | < 0,01 |
| | | mg/Nm ³ | 0-856 | < 0,1 |
| | Chloroéthène (C ₂ H ₃ Cl) | ppmv | 0-31 | 0,1 |
| | | mg/Nm ³ | 0-87 | 0,3 |
| | 1,2-dichloroéthène (C ₂ H ₂ Cl ₂) | ppmv | 0-42 | 0,3 |
| | | mg/Nm ³ | 0-182 | 1,3 |
| | Trichloroéthène (C ₂ HCl ₃) | ppmv | 0-26 | 0,2 |
| | | mg/Nm ³ | 0-153 | 1,1 |
| | Tétrachloroéthène (C ₂ Cl ₄) | ppmv | 0-34 | 0,3 |
| | | mg/Nm ³ | 0-255 | 2,1 |
| | Dichlorofluorométhane (CHCl ₂ F) | ppmv | 0-25 | - |
| | | mg/Nm ³ | 0-115 | - |
| | Dichlorodifluorométhane (CCl ₂ F ₂) | ppmv | 0-43 | - |
| | | mg/Nm ³ | 0-232 | - |

Tableau 7 : Principaux composés halogénés analysés dans les biogaz d'ISDND et de STEP

Les composés halogénés sont à l'origine de problèmes de corrosion des surfaces catalytiques des piles à combustible (formation de gaz acides). Dans les MCFC, ils réagissent avec l'électrolyte et dégradent lentement les performances [Papadias et al., 2012]. Haga et al. [2008] ont étudié l'empoisonnement d'une SOFC par le chlore à différentes concentrations de Cl₂. Une concentration

entre 100 et 1000 ppmv conduit à une dégradation continue au niveau de la tension de la cellule. La microstructure de l'anode est modifiée : à basse concentration (5 ppmv_{Cl₂}), des nanoparticules de nickel précipitent sur l'anode, alors qu'à plus haute concentration, une sublimation du nickel en NiCl_{2(g)} est observée, conduisant à une diminution du rapport nickel/zircone, matériaux constitutifs de l'anode. Un dépôt potentiellement pénalisant pour les performances de la SOFC a également été constaté par Mougin et al. [2007] avec 100 ppmv de KCl (solution aqueuse vaporisée).

d. Conclusion

La problématique des composés traces est un frein majeur à la valorisation énergétique. L'alimentation directe d'une SOFC par un biogaz brut entraîne une désactivation des catalyseurs et un empoisonnement immédiat par les composés soufrés, siliciés et halogénés. En guise de synthèse, le Tableau 8, tiré de la revue complète de Papadias et al. [2012], donne les seuils de tolérance des SOFC pour les trois familles de polluants d'intérêt de cette étude.

| Impureté | Tolérance (ppmv) |
|--------------------|------------------|
| H ₂ S | ≤ 1 |
| Composés halogénés | < 5 |
| Composés siliciés | < 0,01 |

Tableau 8 : Seuils de tolérance pour les piles à combustibles SOFC – Tiré de Papadias et al. [2012]

Des travaux sont encore nécessaires pour évaluer avec précision le vieillissement des cellules en fonction de la nature et de la teneur en polluants. C'est l'un des objectifs du projet ANR PILE-EAU-BIOGAZ, poursuivi par nos partenaires du LITEN, CRIGEN et LEPMI.

Cette revue montre que les piles à combustible sont particulièrement sensibles aux polluants ; par conséquent, la mise en place d'un traitement poussé du biogaz est nécessaire.

II. Épuration des biogaz

Cette section vise à présenter différentes techniques épuratoires permettant l'élimination de composés traces issus des trois familles préjudiciables identifiées dans les biogaz (composés soufrés, siliciés et halogénés). Dans une première partie, le principe de fonctionnement des principaux procédés est décrit. Ensuite, des résultats quantifiés en termes de performances, et ponctuellement de coûts, sont donnés pour chaque famille de composés. Notons que certains procédés sont efficaces pour plusieurs types de composés. Cet état de l'art ne se veut pas exhaustif mais représentatif des techniques existantes commercialisées ou encore au stade du développement.

Précisons qu'il est fait uniquement référence aux procédés dédiés à l'élimination de divers composés traces et en aucun cas à l'enrichissement du biogaz en méthane. En effet, on cherche ici à obtenir un biogaz purifié dont les concentrations en polluants mineurs sont acceptables par une pile SOFC. Quelques références à l'« *upgrading* » seront pourtant faites puisqu'il est parfois difficile de trouver des études spécifiques.

II.1. Techniques d'élimination des principaux polluants des biogaz : généralités et principes

Dans les années 2000, des dizaines de brevets concernant la quantification et l'élimination des composés soufrés, siliciés ou halogénés contenus dans les biogaz ont été déposés. Ces brevets proviennent principalement des Etats-Unis, de l'Allemagne, de la Corée et du Japon. Même si quelques brevets décrivent l'absorption, les techniques membranaires ou les procédés de condensation, la plupart des techniques épuratoires reposent sur le principe de l'adsorption [Arnold, 2009].

II.1.1. Refroidissement

Le refroidissement est une technique simple qui vise à diminuer la température du biogaz afin de faire condenser les espèces présentes en phase gazeuse. Plus ces composés sont volatils, plus ils sont difficilement condensables et plus les niveaux de température requis pour l'épuration sont faibles.

En général, l'installation est constituée d'un groupe frigorifique et d'un séparateur diphasique pour éliminer les condensats produits. Ce type de montage est éprouvé mais énergivore.

Ce procédé, poussé à des températures plus basses et à des pressions élevées (classiquement -50°C et 30 bar), est qualifié de cryogénie [Boulinguez et Le Cloirec, 2011].

II.1.2. Adsorption

L'adsorption est ici plus détaillée que les autres techniques car il s'agit de la solution d'épuration retenue pour le projet ANR PILE-EAU-BIOGAZ, support de cette étude.

L'adsorption est un processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz dans notre cas), appelées adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide poreux, appelé adsorbant. La surface du solide comprend l'ensemble des surfaces internes et externes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant [Sun et Meunier, 2003]. L'adsorption est un phénomène de surface peu sélectif, qui permet de retenir différentes espèces. Ceci peut être avantageux dans le cas d'une matrice complexe à épurer, mais s'avérer un inconvénient pour l'élimination d'un composé donné en cas d'adsorption compétitive. Il existe deux types d'adsorption : physique et chimique.

- Adsorption physique

L'adsorption physique, ou physisorption, met en jeu des énergies de liaison faibles, du type forces de Van der Waals et éventuellement des forces électrostatiques de polarisation. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible, c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température [Sun et Meunier, 2003]. Ce type d'adsorption peut être multicouche. L'équilibre est obtenu lorsque les vitesses de désorption et d'adsorption sont égales. L'adsorption est un phénomène exothermique qui peut conduire à un échauffement du solide poreux et donc à une diminution des quantités adsorbées. Il est ainsi préférable de privilégier des adsorptions à basse température ; d'ailleurs, une température inférieure à 40°C est préconisée [Le Cloirec, 2003]. Les variations de température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer l'un des principaux facteurs de dégradation des performances [Le Cloirec, 2003], voire des problèmes de sécurité [Giraudet, 2006].

- Adsorption chimique

L'adsorption chimique, aussi nommée chimisorption, met en jeu des énergies de liaison beaucoup plus fortes que dans le cas de l'adsorption physique. Le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant [Sun et Meunier, 2003]. Elle s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible).

L'adsorption est une technique d'épuration fine, capable de fournir un gaz de grande pureté. Deux indicateurs sont couramment employés pour évaluer les performances d'un traitement par adsorption :

- le taux de charge ou capacité d'adsorption : rapport de la masse de composés adsorbée sur la masse d'adsorbant ;
- la percée (« *breakthrough* » en anglais) : durée au bout de laquelle l'adsorbant n'adsorbe plus la totalité des composés cibles à éliminer ; une partie de ces composés est donc retrouvée dans le gaz de sortie après adsorption.

a. Les adsorbants

Les matériaux adsorbants sont des solides microporeux¹ (ou mésoporeux²) qui ont des surfaces spécifiques considérables, typiquement comprises entre 200 et 2000 m²/g. Selon les applications et les composés à éliminer, les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées. Les zéolithes se distinguent des trois autres types d'adsorbants par leurs structures cristallines conduisant à des micropores réguliers de taille uniforme (d'où le nom de tamis moléculaires) [Le Cloirec, 2003].

Le Tableau 9 résume les principales caractéristiques physiques des adsorbants fréquemment utilisés.

| Adsorbants | Surface spécifique (m ² /g) | Diamètre des pores (nm) | Porosité interne | Masse volumique apparente (kg/m ³) |
|---|--|-------------------------|------------------|--|
| Charbons Actifs | 400 à 2000 | 1,0 à 4,0 | 0,4 à 0,8 | 300 à 600 |
| Tamis moléculaires carbonés | 300 à 600 | 0,3 à 0,8 | 0,35 à 0,5 | 500 à 700 |
| Zéolithes | 500 à 800 | 0,3 à 0,8 | 0,3 à 0,4 | 600 à 750 |
| Gels de silice | 600 à 800 | 2,0 à 5,0 | 0,4 à 0,5 | 700 à 800 |
| Alumines activées | 200 à 400 | 1,0 à 6,0 | 0,3 à 0,6 | 800 à 950 |
| Adsorbants à base de polymère (résines) | 100 à 700 | 4,0 à 20 | 0,4 à 0,6 | 400 à 700 |

Tableau 9 : Principales caractéristiques physiques des adsorbants [Sun et Meunier, 2003]

➤ Charbons actifs

Les charbons actifs (CA) sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, etc.), par des processus de carbonisation suivis de processus d'activation dûment contrôlés [Sun et Meunier, 2003]. Ils sont fabriqués chimiquement et/ou dans un environnement de vapeur à haute température pour créer un vaste réseau de pores constituant les sites d'adsorption [Environment Agency & Scottish Environment Protection Agency, 2004].

Il existe des CA sous forme de grains (0,2-5 mm), de poudre (< 0,18 mm), de pellets ou de fibres, qui présentent tous une grande surface spécifique allant de 400 à 2000 m²/g. Les CA utilisés pour la séparation en phase gazeuse ont des tailles de pores inférieures à 3 nm [Sun et Meunier, 2003].

Les CA peuvent généralement être régénérés ; la méthode la plus utilisée est la régénération thermique. Les CA sont chauffés à haute température (800°C) ; les particules adsorbées sont désorbées et oxydées. Les CA retrouvent leurs propriétés et peuvent être réutilisés. Néanmoins, une perte d'efficacité est constatée après régénération ; en effet, le taux de cendre, correspondant à la partie inorganique, inerte, amorphe et inutilisable des CA, augmente lors de la régénération. Si la régénération est réalisée *in situ*, afin de maintenir les conditions thermiques nécessaires, il est possible de consommer une partie du biogaz prétraité ou, dans le cas d'une valorisation en pile à combustible, d'utiliser directement la chaleur dégagée lors de son fonctionnement [Schweigkofler et Niessner, 2001]. En cas de régénération *in situ*, l'adsorption modulée en température (TSA – *Temperature Swing Adsorption*) est couramment utilisée. Jenbacher commercialise un tel procédé. La seconde technique consiste à désorber les composés par une diminution de la pression par rapport à celle en phase d'adsorption (mise en dépression ou remise à pression atmosphérique si l'adsorption est réalisée sous pression) [Ajhar et al., 2010]. *In situ*, il est possible procéder à une adsorption modulée en pression (PSA – *Pressure Swing Adsorption*). La PSA est plutôt utilisée pour

¹ Selon la classification de l'IUPAC, taille des pores inférieure à 2 nm [IUPAC, 1982].

² Selon la classification de l'IUPAC, taille des pores comprise entre 2 et 50 nm [IUPAC, 1982].

l'obtention de biométhane, et peu pour l'élimination des composés traces du biogaz, pour laquelle la TSA est plus employée.

Afin de procéder à une épuration continue du biogaz, quelle que soit la technique employée, deux lits de CA peuvent être utilisés en parallèle : un en adsorption pendant que l'autre est en régénération.

➤ Zéolithes

Les tamis moléculaires (zéolithes ou tamis moléculaires carbonés) sont des matériaux cristallins présentant une grande porosité. En particulier, les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins et poreux, résultant des enchaînements de tétraèdres de SiO_4 et AlO_4 (Figure 8) [Sun et Meunier, 2003]. Ces tétraèdres sont reliés entre eux par des motifs réguliers grâce à des atomes d'oxygène mis en commun. Cela forme des super-réseaux cristallins contenant des pores, dans lesquels les molécules étrangères peuvent pénétrer (les molécules polaires sont particulièrement bien adsorbées [RECORD, 2009b]). La structure microporeuse est donc complètement uniforme, contrairement aux autres types d'adsorbants. Dans le processus de fabrication des zéolithes synthétiques commerciales, des « ciments » argileux amorphes sont généralement employés pour agréger les microcristaux (1-6 μm) en particules de granulométrie plus grosse [Ruthven, 1984]. Ils représentent généralement 10 à 20 % du matériau final.

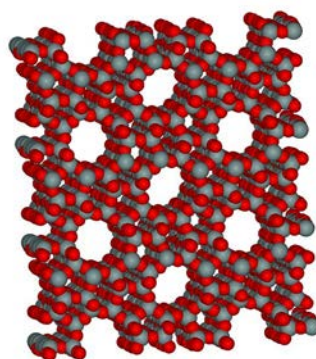


Figure 8 : Structure microporeuse des zéolithes (en rouge : les atomes de Si ou Al, en gris : les atomes d'oxygène) [Wikipédia]

De nombreux types de zéolithes existent selon la manière dont sont arrangées les unités élémentaires (tétraèdres de SiO_4 et AlO_4) et selon le rapport Si/Al [Sun et Meunier, 2003]. Trois types de zéolithes sont couramment utilisés en adsorption : les zéolithes A, X et Y [Plee, 2003]. Elles se distinguent principalement par leurs dimensions poreuses et ratios Si/Al différents. Les zéolithes ont généralement des structures ioniques en raison de la présence d'aluminium. En effet, chaque atome d'aluminium introduit une charge négative qui doit être compensée par un cation échangeable. Les principaux cations sont des cations alcalins tels que le sodium (Na^+), le potassium (K^+), le calcium (Ca^{2+}), le lithium (Li^+), etc. La nature des cations ainsi que leur positionnement dans les zéolithes ont une grande importance sur les propriétés d'adsorption.

➤ Gels de silice

Les gels de silice (SiO_2 , nH_2O) peuvent être obtenus par précipitation de silice en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minéral (sulfurique ou chlorhydrique). Le gel obtenu est ensuite lavé, séché et activé. La structure des pores est créée par l'agglomération des microparticules sensiblement sphériques de dimension à peu près uniforme comprise entre 2 et 20 nm [Sun et Meunier, 2003].

La surface des gels de silice est rendue polaire par les groupements hydroxyles ; ainsi, ces gels adsorbent de préférence les molécules polaires comme l'eau et les alcools.

Actuellement, les utilisations principales des gels de silice sont le séchage, la séparation des composés aromatiques (chromatographie) et le traitement du gaz naturel (déshydratation) [Sun et Meunier, 2003].

➤ **Alumines activées**

Les alumines activées (Al_2O_3) sont obtenues par déshydratation thermique du trihydrate d'alumine (communément nommé bauxite). Comme les gels de silice, les alumines activées sont très hydrophiles (surface fortement polaire) et sont couramment utilisées pour le séchage des gaz (même si elles sont fortement concurrencées par les tamis moléculaires) [Sun et Meunier, 2003].

➤ **Résines**

Les adsorbants à base de polymères organiques ont trouvé des applications pour l'élimination des composés organiques, la purification des eaux ou la fabrication des médicaments. Les polymères de base sont des polystyrènes, des esters polyacryliques ou des résines phénoliques [Sun et Meunier, 2003].

b. Le processus d'adsorption

Le processus d'adsorption se déroule en 7 étapes illustrées sur la Figure 9 [Le Cloirec, 2003] :

- 1 – Transport de la molécule d'adsorbat de la phase gazeuse vers la surface externe du solide (couche limite) ;
- 2 – Accumulation dans la couche limite ;
- 3 – Diffusion dans le volume poreux du matériau ;
- 4 – Adsorption en surface ;
- 5 – Diffusion en surface ;
- 6 – Conduction thermique au travers du solide ;
- 7 – Convection thermique dans la phase gazeuse.

Ce phénomène est exothermique et provoque donc un dégagement de chaleur. Lorsque les concentrations dans le matériau et dans le fluide sont constantes, il existe un équilibre entre les phases.

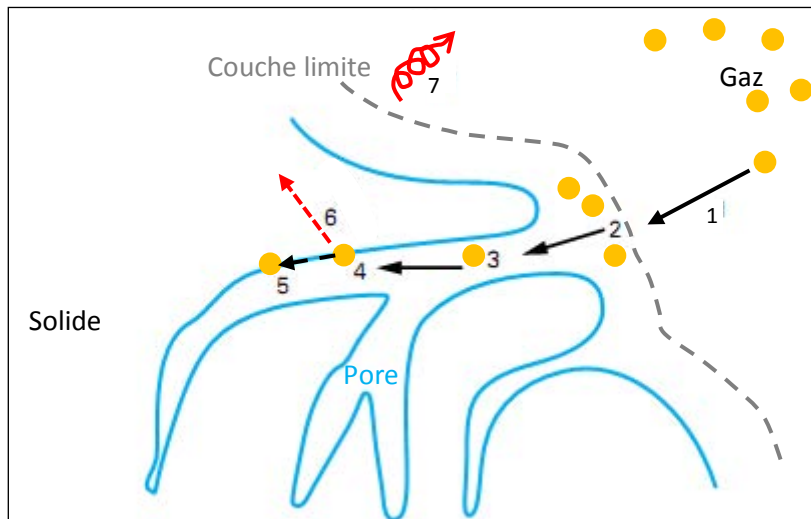


Figure 9 : Représentation schématique des phénomènes d'adsorption dans une structure poreuse – Adapté de Le Cloirec [2003]

Chaque étape (1 à 5) peut *a priori* contrôler le phénomène global de transfert de masse ; en pratique, la résistance au transfert se situe essentiellement au niveau (Figure 10) :

- du transfert de masse externe (étapes 1 et 2) : transfert de la molécule d'adsorbat de la phase gazeuse jusque dans la couche limite de diffusion à la surface externe de l'adsorbant (film). Ce transfert résulte d'un processus de diffusion moléculaire et dépend des conditions

aérauliques du procédé. Un coefficient de transfert (k_D) est généralement associé à cette étape.

- du transfert de masse interne (étapes 3 et 5) : transfert de la molécule d'adsorbat du film à la surface de l'adsorbant vers l'intérieur des pores. Un coefficient de transfert (k_i) est associé à cette étape. Ce transfert interne se décompose en diffusion poreuse et diffusion de surface, qui se développent en parallèle. La diffusion poreuse relève elle-même de deux types de diffusion : moléculaire, résultant de la collision des molécules entre elles dans les pores de grandes dimensions, et de Knudsen, résultant de la collision des molécules sur la paroi des pores de plus petites dimensions (de l'ordre du libre parcours moyen de la molécule). Contrairement à la diffusion poreuse, la diffusion de surface a lieu en phase adsorbée. Elle est provoquée par un gradient de concentration à la surface des pores.

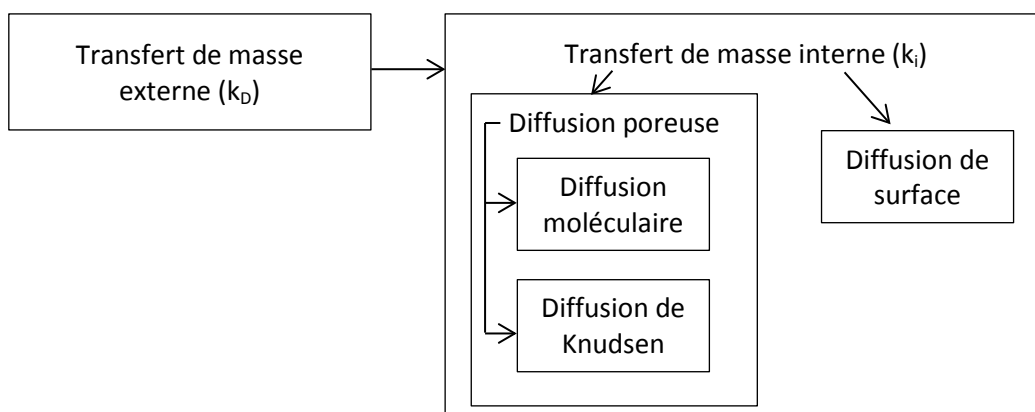


Figure 10 : Représentation schématique des différents modes de transfert de masse impliqués dans le processus d'adsorption

Notons que l'adsorption à proprement parler (étape 4), c'est-à-dire la fixation de la molécule d'adsorbat sur la paroi des pores, est une étape très rapide, qui ne limite pas le processus global.

Au final, il est possible de regrouper l'ensemble de ces transferts (externe + interne) en un transfert de masse global, auquel est associé le coefficient global de transfert k_g .

Par la suite, la dénomination « cinétique d'adsorption » désigne la cinétique globale de transfert associée à l'ensemble de ces étapes.

II.1.3. Absorption gaz-liquide

L'absorption, aussi appelée « lavage », est une opération unitaire dont le principe est basé sur le passage d'un ou de plusieurs constituants d'une phase gazeuse dans une phase liquide, en jouant sur les différences de solubilité des composés. Outre les phénomènes de transport au sein des deux phases par diffusion moléculaire et convection notamment, il s'opère des transferts de matière entre une phase gazeuse et une phase liquide dont les compositions chimiques sont différentes. Ce transfert s'effectue au sein de contacteurs gaz-liquide dans lesquels les deux phases sont mises en contact pour favoriser les échanges de matière [Roustan, 2004]. Il existe plusieurs types de contacteurs gaz-liquide couramment utilisés : colonnes à garnissage fonctionnant à contre-courant, colonnes à plateaux, colonnes à pulvérisation et laveurs Venturi. Lors de l'absorption, les solutés sont « piégés » par un volume et non sur une surface comme dans le cas de l'adsorption. Le solvant choisi a une forte affinité pour le(s) composé(s) à éliminer. Le principal critère de choix est la solubilité des polluants dans ce liquide. L'eau est le liquide de lavage le plus couramment utilisé. Cependant, pour les produits peu ou non solubles dans l'eau, l'absorption dans des huiles organiques a été développée [INRS, 2007 ; Rojas Devia, 2013]. Il est possible d'agir sur les paramètres qui régissent le transfert gaz-liquide (mécanisme limitant dans la cinétique) comme la température (la solubilité est meilleure à basse température), la surface de contact gaz/liquide ou le temps de contact. Il est également possible que les composés cibles réagissent voire précipitent (absorption chimique).

Comme l'adsorption, l'absorption physique est un phénomène exothermique, favorisé à basse température.

- Absorption physique

Les phénomènes mis en jeu dans l'absorption physique ne modifient pas la nature du soluté. Dans ce type d'interaction, la loi qui régit l'absorption physique est la loi de Henry : la concentration d'un composé dans une solution est proportionnelle à la pression partielle du composé dans le gaz. La constante de Henry (coefficient de proportionnalité) est fonction de la température.

- Absorption chimique

Lors de l'absorption d'un gaz dans un liquide, très fréquemment, ce gaz réagit chimiquement avec un constituant de la solution. L'agent chimique peut réagir avec le soluté de manière irréversible (par réaction acido-basique par exemple) ; la régénération du solvant est alors délicate. Dans la mesure du possible, il est judicieux de choisir un solvant régénérable. La présence d'une réaction chimique en phase liquide augmente la vitesse du transfert de matière dans cette phase et donc augmente la vitesse d'absorption globale.

Si les performances sont généralement satisfaisantes, la bonne gestion de la récupération et du devenir des composés piégés et de la solution de lavage reste essentielle [INRS, 2007].

II.1.4. Procédés biologiques

Les procédés biologiques reposent sur la dégradation des composés cibles par des micro-organismes (bactéries, champignons, etc.). Ces composés constituent un substrat pour le métabolisme du consortium microbien se développant librement ou sur support solide en milieu aqueux. Si les phénomènes de dégradation biologique sont largement répandus dans la nature et couramment employés en épuration des eaux usées, l'utilisation des micro-organismes pour le traitement des gaz est récente [Pré et al., 2004]. Dans ce cas, il convient de mettre en contact le substrat de la phase gazeuse avec les micro-organismes dans une phase aqueuse. Les notions de transferts de matière, modélisés par la loi de Fick (diffusion), dans les phases liquide et gazeuse, sont alors à prendre en compte. Ces procédés sont réalisés dans des installations nommées bioréacteurs. Il en existe trois principaux types : les biofiltres, les filtres percolateur et les biolaveurs. Les différences entre ces trois bioréacteurs sont dues à la mobilité ou non de la phase aqueuse et de la biomasse (Tableau 10 et Figure 11).

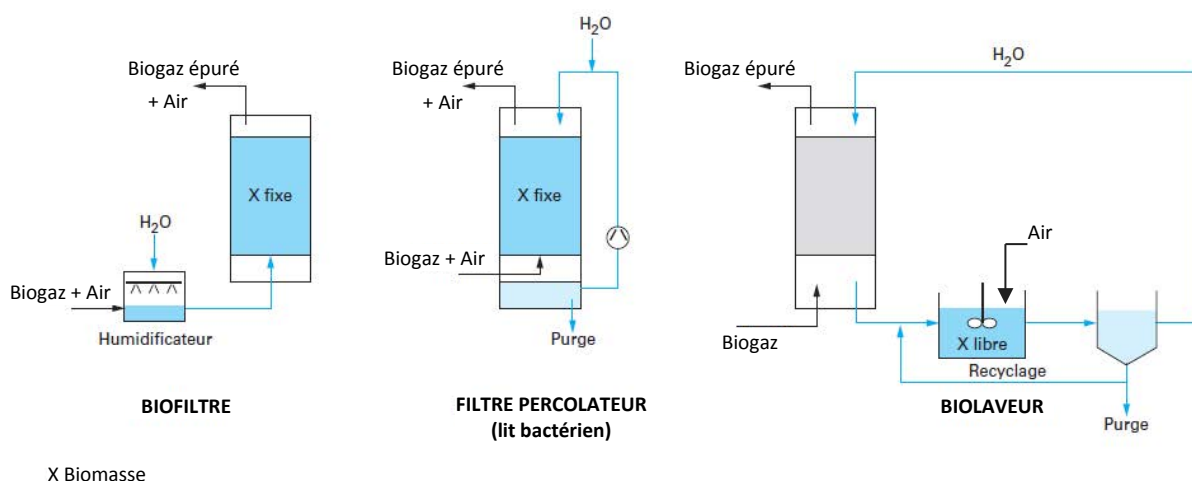


Figure 11 : Schémas de principe des configurations classiques de traitements biologiques – Adapté de [Pré et al., 2004]

| Biomasse (micro-organismes) | Phase aqueuse | |
|--------------------------------|-----------------------------------|--|
| | Mobile (alimentation continue) | Statique (alimentation discontinue) |
| Libre | Biolaveur | - |
| Fixée | Filtre percolateur | Biofiltre |

Tableau 10 : Types de bioréacteurs [Pré et al., 2004]

a. Biofiltre

La littérature mentionne de nombreuses expériences concernant les biofiltres, mettant en évidence un plus grand recul sur cette pratique. La biofiltration figure parmi les procédés les plus rustiques et les plus anciens pour le traitement de l'air [Pré et al., 2004].

Un biofiltre est un bioréacteur à trois phases (gaz, liquide, solide) composé d'un lit filtrant possédant une grande porosité (garnissage), une bonne capacité tampon vis-à-vis de l'acidité, une grande disponibilité en nutriments (azote, phosphore, oligoéléments, ...) et une bonne capacité de rétention de l'humidité de façon à garantir la croissance des micro-organismes [Syed et al., 2006]. La communauté bactérienne est fixée sous forme de biofilm à la surface du garnissage dans une colonne. Sur les unités conventionnelles, le matériau employé pour le garnissage est d'origine naturelle¹, souvent organique, si bien que les nutriments et la flore microbienne associée se trouvent naturellement présents [Pré et al., 2004]. Dans le cas d'une utilisation de matériaux synthétiques ou inertes², il est nécessaire de procéder à une inoculation préalable du milieu par des micro-organismes et à un apport régulier de nutriments.

b. Filtre percolateur (« *biotrickling filter* »)

Alors que la biofiltration reste encore aujourd'hui le procédé de traitement biologique des gaz le plus communément appliqué, les filtres percolateurs (aussi appelés lits bactériens) ont été mis en œuvre à l'échelle industrielle plus récemment [Pré et al., 2004].

Le fonctionnement du filtre percolateur est analogue à celui du biofiltre, excepté que la phase aqueuse contenant les nutriments ruisselle en continu sur le garnissage [Syed et al., 2006]. Si nécessaire, une solution tampon est ajoutée à la phase aqueuse pour limiter l'acidification du milieu. Le lit filtrant est constitué d'un garnissage naturel minéral ou synthétique, nécessitant un ensemencement par des boues activées ou des souches de micro-organismes [Pré et al., 2004].

c. Biolaveur (« *bioscrubber* »)

Les biolaveurs sont de conception plus récente. Au début des années 1980, les premières unités de biolavage ont été installées pour traiter des gaz issus de fours à émaux, d'incinérateurs et de fonderies [Pré et al., 2004].

L'élimination d'un composé *via* un biolaveur requiert deux étapes : l'absorption de ce composé dans un liquide suivie de son oxydation biologique dans le liquide [Syed et al., 2006]. Les biolaveurs sont ainsi généralement constitués de trois éléments distincts : une colonne d'absorption, un bassin de boues activées et un décanteur. Les polluants sont solubilisés au niveau de la colonne d'absorption. Puis, leur dégradation biologique a lieu séparément dans le bassin de boues activées, en milieu plus ou moins aéré. Dans le cas du traitement du biogaz, cela évite d'insuffler de l'air dans le biogaz. Ainsi, le biogaz n'est pas dilué et les problèmes de sécurité (mélange méthane/air) sont limités. La présence du décanteur n'est pas obligatoire. Son rôle est de séparer la biomasse de la phase liquide à la sortie du bassin afin que la solution régénérée soit réutilisée dans la colonne d'absorption, sans risquer le colmatage du garnissage.

¹ Terre, tourbe et compost sont fréquemment employés seuls ou en mélange.

² Les plus communément utilisés sont des charbons actifs granulaires ou de la perlite.

II.1.5. Procédés membranaires

Les membranes de perméation gazeuse ont d'abord été étudiées pour l'élimination du CO₂ [Arnold, 2009].

Le fonctionnement des membranes repose sur le principe de perméation sélective de la molécule concernée par sorption et diffusion à travers une membrane polymère [Ajhar et Melin, 2006 ; Ajhar et al., 2010]. Idéalement, le méthane est retenu autant que possible et ne doit pas traverser la membrane. Les procédés membranaires sont particulièrement appropriés pour l'élimination du CO₂ et d'H₂S puisque la plupart des matériaux membranaires sont perméables à ces molécules.

II.2. Elimination de l'eau

L'eau est un composé utile pour le vaporeformage du méthane au sein du reformeur ou directement dans la pile SOFC. Cependant, son élimination est souvent nécessaire afin d'assurer un traitement efficace des composés traces. Le biogaz épuré devra alors être réhumidifié de façon contrôlée en entrée de reformeur/SOFC pour être vaporeformé.

Le biogaz étant naturellement saturé en humidité, la condensation de sa vapeur d'eau peut engendrer d'importants problèmes, notamment de corrosion, d'engorgement des tuyauteries et éventuellement de formation d'acides par réaction chimique. De plus, l'eau peut être problématique dans les traitements cryogéniques du gaz à cause de la formation de glace [Arnold, 2009]. Enfin, la présence d'eau peut réduire l'efficacité des techniques épuratoires, en particulier celle de l'adsorption sur des matériaux hydrophiles (e.g. gel de silice). En effet, une compétition à l'adsorption a lieu entre les molécules d'eau et les composés traces, l'eau ayant tendance à saturer l'adsorbant excepté si un matériau hydrophobe est privilégié (e.g. zéolithes désaluminées). Ainsi, l'élimination préalable de l'eau peut s'avérer judicieuse afin de maximiser les performances épuratoires vis-à-vis des composés traces ciblés.

Outre les procédés mécaniques (dévésiculeurs ou cyclones), les principales techniques d'élimination de l'eau sont le refroidissement, l'absorption ou l'adsorption. Certaines, telles la cryogénie, l'absorption dans du glycol ou plus couramment l'adsorption sur tamis moléculaire, permettent d'obtenir des teneurs en eau inférieures à 30 mg/Nm³ [Energie Plus, 1998]. Généralement, une partie des impuretés du biogaz est aussi éliminée avec l'eau. Cependant, en pratique, l'efficacité des procédés de déshumidification pour l'élimination des composés traces est relativement faible [Arnold, 2009].

II.2.1. Refroidissement

a. Naturel : condensation le long d'une conduite

Cette technique d'élimination de l'eau est la plus simple : la vapeur d'eau se condense lors du transport du biogaz dans les tuyaux [RECORD, 2009b]. Des séparateurs diphasiques doivent être placés en chaque point bas de la tuyauterie pour récupérer les condensats qui piègent également des particules, de l'H₂S et des composés organiques volatils (COV) polaires. Les vidanges et l'entretien des conduites doivent être réguliers. Cette méthode est d'autant plus pratique que les installations de valorisation du biogaz sont loin du site de production (50 m minimum de conduite à 1 % de pente). Cette technologie étant peu sophistiquée, elle est largement employée. A titre d'exemple, sur 375 sites allemands étudiés, plus de 61 % des installations utilisent cette méthode [RECORD, 2009b].

b. Forcé

Le refroidissement est le principe le plus utilisé afin de séparer d'un gaz l'eau et d'autres polluants dissous. Il constitue un traitement de base des biogaz.

Grâce à une source froide, le biogaz est refroidi jusqu'à un point de rosée d'environ 5°C, assurant ainsi la condensation d'une partie de la vapeur d'eau [RECORD, 2009b]. Un séparateur diphasique permet la récupération de l'eau condensée. La source froide est constituée d'un groupe frigorifique alimenté par un fluide frigorigène. Cet équipement coûteux et consommateur d'énergie peut être substitué par un échangeur air extérieur/biogaz, certes moins onéreux mais aussi moins performant. Le sol, dont la température reste globalement constante, peut également être utilisé comme source froide ; dans ce cas, la conduite de biogaz équipée d'une purge pour l'évacuation des condensats doit passer dans le sol [Petersson et Wellinger, 2009].

II.2.2. Absorption dans du glycol

Le gaz humide rentre dans une colonne où circule du triéthylène glycol (TEG). Le TEG se charge en eau ; il est ensuite régénéré dans un échangeur avec une source chaude (désorption) avant d'être réintroduit dans la colonne [RECORD, 2009b]. Le gaz sec est récupéré en sortie de la colonne. Cette technique d'épuration concerne principalement l'eau, mais aussi les composés soufrés.

II.2.3. Adsorption

L'adsorption sur tamis moléculaire, encore peu utilisée, permet d'obtenir une déshydratation très poussée. De plus, ce type d'adsorbant peut être régénéré par élévation de la température ou par passage d'un courant de gaz chaud.

L'adsorption sur gel de silice ou sur charbons actifs est aussi envisageable.

II.3. Elimination des composés soufrés du biogaz

Le sulfure d'hydrogène étant le principal composé soufré des biogaz, son élimination est étudiée en priorité. L'épuration d'H₂S est assez courante ; il existe sur le marché des procédés d'épuration physiques, chimiques et biologiques. Initialement, les techniques d'élimination chimique d'H₂S ont été développées pour l'industrie pétrolière [Arnold, 2009].

II.3.1. Absorption gaz/liquide

a. Absorption physique

Le lavage à l'eau pressurisée est la méthode la plus simple d'absorption d'H₂S. D'après la loi de Henry, plus la pression est élevée, plus la quantité de gaz dissous dans la phase liquide est importante. Cette technique assure l'élimination d'une part significative des gaz acides (H₂S, CO₂). Ceux-ci peuvent ensuite être désorbés de l'eau de lavage par injection d'air ou de vapeur (*stripping*) dans une colonne à garnissage ou à plateaux. L'eau régénérée peut être réutilisée [Environment Agency & Scottish Environment Protection Agency, 2004]. Le problème majeur d'une telle installation est l'importante consommation électrique due au pompage pour la circulation des flux.

Dans l'étude menée par Rasi et al. [2008], l'épuration d'H₂S est presque totale (concentration sous le seuil de détection de 0,1 ppmv) après traitement d'un biogaz d'ISDND (30-120 ppmv_{H₂S}) par lavage à l'eau sous pression à contre-courant (essais entre 15 et 30 bar).

À l'échelle industrielle, le biogaz de l'ISDND de Sonzay (Tours, France) est traité depuis 1994 par lavage à l'eau sous pression en vue de produire du biométhane carburant. Le biogaz est d'abord comprimé à 14 bar, réfrigéré puis injecté à contre-courant dans une colonne à garnissage pour le lavage à l'eau. Ce procédé absorbe physiquement la majorité de l'H₂S et du CO₂, présentant tous deux une plus grande solubilité dans l'eau que le méthane. L'eau de lavage est régénérée en utilisant de l'air ambiant pour désorber le CO₂ et l'H₂S. Ce flux gazeux est ensuite épuré par passage dans un biofiltre. Ces opérations permettent de produire du biométhane comprimé contenant moins de 5 ppmv d'H₂S [Environment Agency & Scottish Environment Protection Agency, 2004].

b. Absorption chimique

➤ Sels de fer

Il est possible d'injecter directement des sels de fer (chlorure ferrique FeCl_3 et chlorure ferreux FeCl_2) dans le digesteur afin de faire précipiter les sulfures de fer et le soufre dans le digestat (réactions (8)).



Cette technique est majoritairement utilisée dans les STEP qui pratiquent le traitement du phosphore. L'ajout des sels a alors un double effet, permettant une meilleure rentabilisation de leur coût élevé. En effet, quand la concentration en fer dans les boues devient suffisamment importante, Fe^{2+} réagit aussi avec le phosphore (et le calcium). Les produits réactionnels insolubles (sulfure de fer et soufre) sont évacués avec le digestat [RECORD, 2009b].

Il est ainsi possible de réduire la concentration d' H_2S à un niveau de 5 à 200 ppmv selon les dosages. En Allemagne, environ 30 % des procédés d'élimination d' H_2S sont basés sur cette technique [Arnold, 2009].

Ce traitement, directement sur le substrat, est relativement simple à mettre en œuvre dans le cas des digesteurs. Toutefois, dans le cadre du projet ANR PILE-EAU-BIOGAZ, des procédés d'épuration agissant en aval, sur le biogaz produit, sont recherchés.

➤ Solutions aqueuses contenant des cations métalliques

L'affinité chimique d' H_2S pour les cations métalliques est à la base de procédés d'absorption en phase aqueuse. Ces derniers peuvent être scindés en deux catégories, ceux basés sur l'oxydation des ions sulfures (S^{2-}) en soufre élémentaire (S^0) et ceux reposant sur la capture des S^{2-} par précipitation des sulfures métalliques faiblement solubles.

✓ Conversion d' H_2S en S^0

La réaction d'oxydoréduction mise en jeu dans ce traitement est la suivante (9) :



Dans cette méthode, le biogaz contenant H_2S réagit avec une solution aqueuse de fer(III) dans une colonne à contre-courant. S^{2-} est converti en soufre élémentaire alors que Fe^{3+} est réduit en Fe^{2+} . Le soufre est insoluble. La solution de fer est ensuite filtrée ou laissée en sédimentation afin d'éliminer le soufre solide. Elle est ensuite régénérée par oxydation dans une autre colonne à contre-courant pour former à nouveau des ions Fe^{3+} selon l'équation (10) [Abatzoglou et Boivin, 2009] :

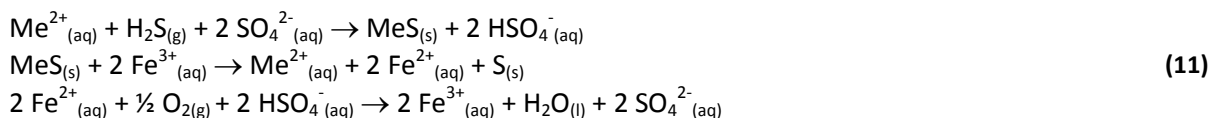


LO-CAT® et SulFerox® sont deux exemples de procédés commercialisés pour l'élimination d' H_2S à partir d'une solution de fer chélate. Un système LO-CAT® a été installé sur une ISDND de Floride pour le traitement de 18000 Nm^3/h de biogaz contenant 5000 ppmv d' H_2S ; 3000 $\text{kg}_\text{s}/\text{jour}$ sont ainsi éliminés [Abatzoglou et Boivin, 2009].

✓ Conversion d' H_2S en sulfures métalliques de faible solubilité puis en S^0

Le gaz contenant H_2S est mis en contact avec une solution aqueuse de sulfate métallique (CuSO_4 ou ZnSO_4) et de fer(III) dans une colonne gaz-liquide. H_2S réagit avec les cations métalliques (e.g. Cu^{2+}) pour former des sulfures métalliques insolubles. Les sulfures métalliques produits réagissent à leur tour avec les ions ferriques Fe^{3+} pour former du soufre élémentaire et ainsi libérer de nouveaux cations métalliques pour la capture de S^{2-} . Les ions ferreux Fe^{2+} issus de cette réaction d'oxydoréduction sont ré-oxydés en Fe^{3+} par de l'air à contre-courant dans une autre colonne.

En résumé, en notant Me le métal contenu dans la solution de sulfate métallique, les réactions ayant lieu sont (11) :



Cette technologie, employée à grande échelle dans les raffineries, a peu de chance d'être appliquée au traitement des biogaz dans un avenir proche [Abatzoglou et Boivin, 2009]. En effet, la relative complexité du procédé et les coûts associés le rendent non viable à petite échelle. De plus, l'environnement réactionnel est particulièrement agressif : faible pH, présence d'acides forts et température supérieure à 60°C.

➤ Solutions basiques

Pour l'élimination du sulfure d'hydrogène, il est également possible d'utiliser des solutions alcalines (e.g. soude ou potasse) [Roustan, 2004]. Cette technique d'absorption entraîne la formation de sels tels que le sulfure de sodium. Toutefois, il est important de préciser que le CO₂ présente également une forte réactivité avec les solutions alcalines (formation de carbonates) ; la méthode devient donc moins sélective pour H₂S en présence de CO₂. De plus, l'absorption du CO₂ engendre une surconsommation de réactifs, qui sont onéreux [Abatzoglou et Boivin, 2009]. Par ailleurs, cette technique produit une quantité importante d'effluents liquides qu'il est nécessaire de traiter.

Dans les procédés industriels de grande échelle (e.g. épuration du gaz naturel), des solutions d'alkanolamines sont employées dans des colonnes d'absorption pour traiter le gaz à haute pression [Environment Agency & Scottish Environment Protection Agency, 2004]. Avec les amines, les réactions sont considérées comme très rapides et les constantes de vitesse sont supérieures à 10⁹ m³.kmol⁻¹.s⁻¹ [Roustan, 2004].

Le procédé de Holmes-Stretfords, employé pour la purification de nombreux types de flux gazeux, utilise une solution de lavage basique contenant du carbonate de sodium (Na₂CO₃) et du vanadium pour produire du soufre élémentaire à partir d'H₂S. Un catalyseur combiné à une injection d'air permet de régénérer par oxydation le vanadium et de séparer le soufre. L'efficacité d'élimination d'H₂S atteint 99,99 %. Ce procédé, robuste et flexible, est très sélectif vis-à-vis d'H₂S. Le site de l'ISDND de Smithy Wood (Royaume Uni) l'a mis en œuvre pour le traitement de 8200 m³/h de biogaz avec une charge de 103 kg_{H₂S}/h [Environment Agency & Scottish Environment Protection Agency, 2004].

Biard et al. [2010] ont étudié le traitement du sulfure d'hydrogène dans un laveur de gaz compact (Aquilair Plus™) à l'échelle semi-industrielle en station d'épuration. Une solution d'hypochlorite de sodium à pH basique est utilisée. Un abattement de l'H₂S de plus de 95 % est obtenu.

II.3.2. Adsorption

La littérature abonde de références relatives à l'adsorption d'H₂S, en particulier sur les charbons actifs (CA), imprégnés ou non. Ce paragraphe ne se veut pas exhaustif, mais a pour objectif de donner quelques ordres de grandeur des performances obtenues dans différentes études.

a. Adsorption physique

➤ Charbons actifs

L'adsorption physique sur CA est une technique traditionnelle largement développée pour l'élimination d'H₂S. Les pores des CA présentant une adsorption non sélective, ils captent également l'eau, le CO₂, les COVSi (cf. II.4.3a) et les composés halogénés (cf. II.5.2b) [RECORD, 2009b]. Ces adsorbants sont donc plus efficaces en finition à la suite d'un premier abattement, d'autant plus que

les coûts associés au remplacement ou à la régénération des CA et à leur élimination sont relativement élevés [Environment Agency & Scottish Environment Protection Agency, 2004]. La capacité d'adsorption de la majorité des CA est drastiquement réduite lorsque l'humidité relative est supérieure à 50 % [Arnold, 2009]. La recherche vise à augmenter les capacités d'adsorption des CA, notamment par des mélanges ou de l'imprégnation. La littérature est riche sur le sujet ; quelques ordres de grandeur des capacités d'adsorption des CA sont donnés pour une sélection de travaux.

La capacité d'adsorption des CA étudiés dans le cadre de l'étude allemande « ETZ Entwicklungszentrum » est de l'ordre de 100 mg_S/g_{CA} pour un prix d'achat d'environ 3 €/kg_{CA} [RECORD, 2009b].

Des essais menés *in situ* par le LGCIE sur du biogaz d'ISDND (600 ppmv_{H₂S} en moyenne) montrent des efficacités épuratoires vis-à-vis d'H₂S très variables selon les CA, allant de 2 à 16 mg_{H₂S}/g_{CA} à saturation pour un débit de gaz de 540 L/h et avec 100 g d'adsorbant [Chottier, 2011]. Les CA à base de noix de coco semblent plus efficaces que ceux à base de houille.

Abatzoglou et Boivin [2009] font référence à des taux de charge classiques de 20 mg_{H₂S}/g_{CA}. Toutefois, l'utilisation de CA dérivés du bois donne apparemment de bien meilleurs résultats, avec des taux de charge à la percée d'environ 300 mg_{H₂S}/g_{CA} dans un environnement à 80 % d'humidité. Ces tests ont été réalisés suivant la méthode ASTM D6646-01.

Dans leur étude comparative de 10 CA, Tanada et Boki [1974] obtiennent des capacités d'adsorption entre 20 et 40 mg_{H₂S}/g_{CA}, déterminées en statique à 30°C et 50 mmHg.

Dans plusieurs études réalisées en laboratoire pour différentes conditions opératoires, Adib et al. [1999a ; 1999b ; 2000] et Bagreev et al. [2001a ; 2001 ; 2005] indiquent des quantités d'H₂S adsorbées à la percée entre 9 et 295 mg_{H₂S}/g_{CA}. Les efficacités dépendent fortement de la nature du CA (pH, porosité, base du matériau, ...), mais aussi de la concentration en H₂S dans le gaz (100-10000 ppmv) et de l'humidité.

Pour son adsorbant DARCO® H₂S, Norit annonce des taux de charge de 600 mg_{H₂S}/g_{CA} minimum.

➤ Tamis moléculaires

L'adsorption sur tamis moléculaire est capable de réduire la teneur en H₂S à moins de 1 ppmv [RECORD, 2009b]. Les références relatives à l'adsorption d'H₂S sur des tamis moléculaires sont beaucoup moins nombreuses que pour les CA.

Différents types de tamis moléculaires (zéolithes naturelles et synthétiques) ont été testés par Tanada et Boki [1974] pour l'élimination d'H₂S. Les capacités d'adsorption, obtenues en statique à 30°C et 50 mmHg, sont variables et comprises entre 4 et 102 mg_{H₂S}/g d'adsorbant.

Dans une étude plus récente, Micoli et al. [2014] mentionnent une quantité d'H₂S adsorbée à la percée de 3 mg_{H₂S}/g pour une zéolithe 13X (20 mg) soumise à 8 ppmv_{H₂S} en matrice hélium à 0,1 L/min. Les zéolithes 13X modifiées par l'ajout de zinc ou de cuivre dans leur structure (imprégnation ou échange d'ions) montrent de meilleures efficacités (40 mg_{H₂S}/g d'adsorbant à la percée).

Aucune référence de procédé industriel basé sur l'adsorption sur tamis moléculaires pour l'épuration spécifique d'H₂S n'a été rapportée pour les biogaz. Ceux en service concernent l'élimination du CO₂ (e.g. site d'Agri-biométhane à Mortagne).

b. Adsorption chimique

➤ Réaction sur lit d'oxydes métalliques

Ce procédé de désulfuration consiste à faire passer le biogaz à travers un lit de réactifs qui sont, soit des oxydes ou hydroxydes métalliques, soit un milieu poreux recouvert d'une couche d'oxydes ou d'hydroxydes métalliques. De la paille d'hydroxydes de zinc ou des copeaux de bois imprégnés d'oxydes de fer sont souvent utilisés. La réaction endothermique (température minimale de 12°C et température optimale de 25-50°C [RECORD, 2009b]) mise en jeu dans le cas d'oxydes de fer est donnée par (12) [Abatzoglou et Boivin, 2009] :



Cette réaction peut atteindre des taux de conversion d'H₂S de 99,98 % [Environment Agency & Scottish Environment Protection Agency, 2004]. L'opération ne doit pas forcément être réalisée sur gaz sec, mais la condensation doit être empêchée par le chauffage de la colonne afin d'éviter la formation d'eau et la diminution de la surface réactive [RECORD, 2009b]. Après un tel traitement, il est possible d'obtenir des teneurs en H₂S inférieures à 1 ppmv pour des gaz entrant avec une concentration de 1000 à 5000 ppmv [RECORD, 2009b].

La capacité d'adsorption est d'environ 200 mg_{H₂S}/g d'oxydes de fer imprégné sur des copeaux. Il existe aussi des éponges ferrugineuses qui présentent de meilleures performances grâce à leur surface de contact plus élevée [RECORD, 2009b]. Aux Etats-Unis, les éponges ferrugineuses sont utilisées en particulier pour l'élimination d'H₂S dans le gaz naturel. Abatzoglou et Boivin [2009] rapportent des capacités d'adsorption de 560 mg_{H₂S}/g_{Fe₂O₃} lors de cycles alternés adsorption – régénération, et de 2500 mg_{H₂S}/g_{Fe₂O₃} lors d'une régénération en continu de l'adsorbant.

Le lit d'adsorbant peut en effet être régénéré par oxydation *via* une circulation d'air selon la réaction (13) au cours de laquelle le sulfure de fer est transformé en oxyde de fer et en soufre élémentaire.



La désulfuration du biogaz de la STEP Aqualyon de la Feyssine (Villeurbanne) est réalisée par adsorption sur des hydroxydes de fer, régénérés en continu par insufflation d'air. Deux campagnes de mesures conduites à 2 mois d'intervalle montrent des taux d'abattement d'H₂S de 65 % et 99 % pour des biogaz contenant respectivement 1100 mg_{H₂S}/Nm³ et 850 mg_{H₂S}/Nm³.

Après plusieurs cycles de régénération, les adsorbants doivent être renouvelés. A titre d'exemple, les éponges ferrugineuses perdent approximativement un tiers de leur efficacité après un cycle de régénération à cause de la formation de soufre élémentaire et de la perte d'hydratation [Abatzoglou et Boivin, 2009]. Le problème majeur associé à la régénération est l'exothermicité de la réaction qui engendre un risque d'auto-inflammation si le flux d'air et la température ne sont pas correctement contrôlés. Ainsi, les installations de petite échelle préfèrent ne pas régénérer l'oxyde de fer sur place. Une fois usagé, il est soit éliminé dans des centres de stockage adaptés en respectant les procédures adéquates, soit renvoyé au fournisseur pour régénération.

Un exemple commercial de filtre chimique basé sur la réaction entre H₂S et le fer est Sulfatreat®. Il s'agit d'un silicate d'aluminium imprégné par un mélange d'oxydes de fer. Le coût d'une installation traitant 1200 m³/h de gaz est d'environ 35000 € [Arnold, 2009].

➤ CA imprégnés

Le CA peut être imprégné d'hydroxyde de potassium (KOH), d'hydroxyde de sodium (NaOH), d'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO₃), de carbonate de sodium (Na₂CO₃), d'iodure de potassium (KI) ou de permanganate de potassium (KMnO₄) afin d'augmenter l'efficacité du procédé d'adsorption. En effet, une fois fixées sur le CA, les particules vont réagir avec la substance

imprégnante [RECORD, 2009b]. Certaines études citées dans ce paragraphe ont déjà été évoquées dans le § II.3.2a concernant les charbons actifs non imprégnés.

Dans le cadre de sa thèse appliquée à la dépollution automobile, Emmanuel Fiani [2000] met en évidence que seule l'imprégnation par KOH a, *a priori*, des performances satisfaisantes sur l'élimination d'H₂S.

Spiegel et Preston [2003a] utilisent également des CA imprégnés de KOH pour éliminer H₂S avant valorisation du biogaz en pile à combustible PEMFC. L'efficacité d'épuration est supérieure à 99 % pour un biogaz de STEP contenant en moyenne 63 ppmv d'H₂S (0 à 140 ppmv).

Le LGCIE a réalisé des campagnes d'essais sur site (ISDND) pour 7 CA dont deux imprégnés [Souto F. Da Silva, 2010 ; Chottier, 2011]. Le meilleur taux de rétention d'H₂S est obtenu pour un CA imprégné, dont la nature de l'imprégnant n'est pas communiquée. Les 100 g de cet adsorbant conservent un taux de rétention de 100 % après 8 h d'opération pour un débit de gaz traité de 540 L/h et une concentration en H₂S de l'ordre de 600 ppmv. Le taux de charge est donc de 33 mg_{H₂S}/g_{CA} à la fin de l'expérimentation (sans toutefois avoir atteint la percée). L'autre CA imprégné testé, à base de KOH, présente également une bonne capacité d'adsorption avec un taux de charge de 19 mg_{H₂S}/g_{CA} au bout des 8 h d'expérimentation (saturation non atteinte).

Micoli et al. [2014] ont comparé les performances d'un même CA (20 mg), imprégné ou non, pour l'épuration d'un gaz contenant 8 ppmv d'H₂S en matrice hélium à 0,1 L/min. La capacité d'adsorption du CA à la percée (50 mg_{H₂S}/g_{CA}) est améliorée lors de l'imprégnation avec une solution de carbonate de sodium (84 mg_{H₂S}/g_{CA}). En revanche, l'imprégnation avec une solution de NaOH a peu d'influence (57 mg_{H₂S}/g_{CA}).

Abatzoglou et Boivin [2009] font état de taux de charge classiques de 150 mg_{H₂S}/g de CA d'imprégnation basique.

L'étude allemande « ETZ Entwicklungszentrum » rapporte des capacités d'adsorption dépassant les 600 mg_S/g de CA imprégné à 10 % pour un coût d'environ 8 €/kg [RECORD, 2009b].

Précisons qu'en augmentant la concentration de NaOH utilisé comme imprégnant, le taux de charge en H₂S du CA à la percée augmente jusqu'à atteindre un maximum (4 à 5 fois supérieur au taux de charge sans imprégnation) pour une imprégnation à 10 % [Bagreev et Bandosz, 2002b].

De façon générale, les CA imprégnés, dédiés au traitement d'H₂S, sont nettement plus efficaces que les CA non imprégnés. Cependant, même si l'efficacité est améliorée, il est possible de se demander si le surcoût engendré par l'imprégnation est rentable. *A priori*, l'étude allemande « ETZ Entwicklungszentrum » [RECORD, 2009b] conclut que le coût par kg de soufre extrait reste moindre pour des CA imprégnés entre 2 % et 10 % que pour des CA non imprégnés.

➤ Matériaux alternatifs

Depuis quelques années, la recherche s'oriente vers l'utilisation de matériaux adsorbants alternatifs d'origines variées : boues de STEP, mâchefers et cendres d'incinération, gomme de pneus, boues métalliques d'industries minières, déchets industriels, résidus organiques, etc. qui donnent des résultats prometteurs pour un premier abattement d'H₂S [Bagreev et Bandosz, 2002a ; Radu-Tirnovanu, 2004 ; Seredych et al., 2008 ; Abatzoglou et Boivin, 2009 ; Wang et al., 2013 ; Mostbauer et al., 2014 ; Sarperi et al., 2014 ; Wallace et al., 2014].

II.3.3. Procédés membranaires

Des essais d'élimination d'H₂S au moyen d'une membrane (en polyamide polyéther) ont été réalisés en vue d'une valorisation en pile à combustible MCFC. Le coût d'une unité de traitement de 100 m³/h

de gaz est de 40000 € et les coûts d'opération s'élèvent à 96 €/jour. Au vu des sommes engagées, cette technique n'est pas économiquement viable [Arnold, 2009].

II.3.4. Désulfuration biologique

Les procédés biologiques sont de plus en plus employés pour l'élimination d'H₂S, en particulier dans les biogaz. Ils sont généralement considérés comme économiques et respectueux de l'environnement, notamment parce que l'utilisation de produits chimiques est réduite [Abatzoglou et Boivin, 2009] et qu'ils peuvent opérer à pression et température ambiantes [RECORD, 2009b].

a. Microorganismes et réactions biochimiques

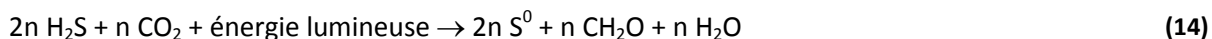
Les bactéries intervenant dans un procédé biologique visant à la désulfuration d'un gaz doivent être dotées des caractéristiques suivantes : capacité à convertir H₂S en soufre élémentaire, apport minimal de nutriments, séparation facile du S⁰ produit et de la biomasse [Syed et al., 2006], pas d'accumulation de la biomasse (pour éviter les problèmes de colmatage), robustesse aux fluctuations du milieu (e.g. température, pH, humidité, ratio O₂/H₂S) [Abatzoglou et Boivin, 2009].

Deux familles de bactéries, les phototrophes et les chimiotrophes, peuvent être employées pour l'élimination d'H₂S par oxydation biologique.

Notons que l'utilisation de micro-algues dans les procédés biologiques d'élimination d'H₂S est également envisagée. Cependant, la littérature est pauvre sur le sujet et ne permet pas une évaluation de la pertinence de cette solution [Abatzoglou et Boivin, 2009].

➤ Bactéries phototrophes

Parmi les bactéries phototrophes, *C. Limicola* est particulièrement bien adaptée au cas de l'épuration de biogaz puisqu'elle est capable de croître dans des conditions anaérobies en n'utilisant que du CO₂, des nutriments inorganiques et de la lumière [Syed et al., 2006]. L'apport d'oxygène dans le biogaz est alors inutile, évitant ainsi sa dilution et les risques d'explosion. De plus, elle assure une production extracellulaire de soufre élémentaire à partir d'H₂S, permettant ainsi sa récupération. La réaction photochimique globale par laquelle ces bactéries oxydent S²⁻ en S⁰ pendant que CO₂ est réduit en glucide est donnée par (14) [Van Niel, 1932] :



Cette réaction est conditionnée par le flux d'H₂S entrant et par l'intensité lumineuse. Dans une revue réalisée par Syed et al. [2006], l'efficacité d'élimination d'H₂S en laboratoire varie entre 81 et 100 % en fonction des conditions.

L'intérêt des bactéries phototrophes réside également dans le fait qu'elles peuvent opérer en continu sur de longues périodes de temps, en acceptant des charges d'H₂S variables et relativement élevées. Cependant, il est important de trouver une source de lumière économique afin que ce procédé puisse être une alternative viable face aux procédés physico-chimiques actuellement employés. Malgré les atouts de cette technique, en particulier vis-à-vis du biogaz, aucune application n'est, *a priori*, aujourd'hui commercialisée.

➤ Bactéries chimiotrophes

Les bactéries chimiotrophes peuvent également être utilisées pour produire du soufre élémentaire, à condition de maintenir une quantité contrôlée d'oxygène. Ces bactéries se développent en utilisant l'énergie chimique issue de l'oxydation d'H₂S et le CO₂ comme source de carbone. En conditions aérobies, la réaction (15) mise en jeu dans l'élimination d'H₂S est [Syed et al., 2006] :



Lorsque l'oxygène est le réactif limitant, le soufre est le produit majoritaire alors que si O_2 est en excès, des sulfates se forment, engendrant une acidification du milieu et un risque de destruction des micro-organismes. Toutefois, certaines bactéries (e.g. *Thiobacillus thiooxidans*) ont une grande tolérance pour les conditions acides et peuvent se développer à $pH < 1$. De Arespacochaga et al. [2014a] ont d'ailleurs mis en place un filtre percolateur fonctionnant à $pH 1,5-2$ pour la désulfuration d'un biogaz de STEP.

Précisons que, selon les bactéries (e.g. *Thiobacillus denitrificans* ou *ferrooxidans*), la biodégradation d' H_2S peut éventuellement avoir lieu en milieu anaérobie, à condition d'avoir un accepteur d'électron alternatif à O_2 (e.g. des nitrates).

Aujourd'hui, les procédés biologiques « chimiotrophes » gagnent en reconnaissance pour le traitement d' H_2S d'une large gamme de gaz, dont le biogaz. L'espèce *Thiobacillus* est largement étudiée, étant donné qu'elle est capable de se développer malgré les contraintes de l'environnement telles que le manque d'oxygène et les conditions acides.

b. Mise en œuvre dans des bioréacteurs

Outre l'injection directe d' O_2 uniquement faisable en digesteurs, les trois types de bioréacteurs décrits au § II.1.4 sont principalement employés pour la désulfuration biologique par des bactéries chimiotrophes [Syed et al., 2006]. Les micro-organismes engagés dans ces traitements ne peuvent se développer qu'en milieu aqueux ; le maintien d'une quantité suffisante d'eau est donc indispensable. Les études décrites dans les paragraphes suivants utilisent des bactéries chimiotrophes.

➤ Biofiltre

Le flux d'air requis dans un biofiltre est de 8 à 10 % du flux de biogaz traité [Arnold, 2009]. L'humidité du filtre est maintenue soit par une humidification préalable du gaz à traiter, soit par arrosage séquentiel du lit [Pré et al., 2004]. Le soufre et les sulfates précipités sont éliminés régulièrement.

Des rendements d'élimination d' H_2S compris entre 95 et 99 % pour une teneur en entrée variant entre 1500 et 5000 ppmv sont reportés dans l'étude RECORD [2009b].

En fonction de la nature du garnissage et des caractéristiques des gaz à traiter, la durée de vie des biofiltres peut atteindre 3 à 5 ans [Pré et al., 2004].

A titre d'exemple, le biofiltre « BIO-Sulfex » (société ATZ-EVUS) utilisant des bactéries *Thiobacillus* a été décrit par Schieder et al. [2003]. Six modules BIO-Sulfex ont été mis en œuvre pour traiter des débits de biogaz de 10 à 350 m^3/h contenant jusqu'à 5000 ppmv d' H_2S , démontrant une efficacité d'au moins 90 %. Toutefois, des effets d'inhibition dans l'élimination d' H_2S ont été constatés en laboratoire lorsque la charge en H_2S est trop élevée.

Kim et al. [2002] ont également constaté que l'efficacité d'un biofiltre diminue au cours du temps à cause de l'accumulation de soufre élémentaire et de sulfates sur le garnissage.

➤ Filtre percolateur

Des essais en conditions aérobies ont été menés par Sercu et al. [2005] dans un filtre percolateur inoculé avec des bactéries *Acidithiobacillus thiooxidans*. Différentes conditions opératoires ont été testées, le débit de gaz allant de 0,03 à 0,12 m^3/h et la concentration en H_2S variant de 400 à 2000 ppmv. Les performances du système n'ont pas été affectées par ces variations, donnant toujours une efficacité de 100 %. Une acidification du milieu (pH de 2-3) a été constatée durant les expérimentations, sans toutefois provoquer une perte d'efficacité du procédé.

Dans leur revue, Syed et al. [2006] indiquent que les performances d'un filtre percolateur ont été testées en conditions anaérobies. Le nitrate a, dans ce cas, été utilisé comme récepteur d'électrons. Une efficacité d'élimination d' H_2S supérieure à 85 % a été obtenue pour un débit de biogaz en entrée de 0,05 m^3/h à 500 ppmv $_{H_2S}$.

De Arespacochaga et al. [2014a] ont suivi les performances pendant 924 h d'un filtre percolateur utilisé pour la désulfuration préalable d'un biogaz de STEP. En moyenne $169 \text{ g}_{\text{H}_2\text{S}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{lit}} \cdot \text{h}^{-1}$ ont été épurés, ce qui correspond à une efficacité moyenne d'élimination d' H_2S de 84 %. Le système est sensible aux variations de température et au manque d'oxygène, mais recouvre son efficacité initiale quand les paramètres optimaux sont rétablis. Cependant, l'oxydation d' H_2S en soufre élémentaire engendre une réduction du volume disponible (colmatage), et par conséquent une diminution de l'efficacité du filtre. Des améliorations doivent donc être proposées pour une meilleure gestion des dépôts solides.

➤ Biolaveur

Des efficacités d'élimination d' H_2S de l'ordre de 99 % ont été atteintes dans des biolaveurs pour l'épuration d'un débit de biogaz de $40 \text{ m}^3/\text{h}$, contenant 2000 ppmv d' H_2S , issu du traitement d'effluents liquides d'une industrie agroalimentaire (pommes de terre) [Syed et al., 2006].

L'entreprise Paques propose un biolaveur, Thiopaq®, combinant l'absorption d' H_2S dans une solution légèrement alcaline (16), qui est ensuite envoyée dans un bioréacteur où des bactéries oxydent les ions hydrosulfures en soufre élémentaire (17) (seulement 3,5 % est converti en sulfates). La solution de lavage ainsi régénérée est réintroduite dans la colonne d'absorption.



La première installation Thiopaq® pour la désulfuration de biogaz a été mise en service en 1993 en Allemagne. D'autres installations ont ensuite vu le jour en Allemagne, en France, au Royaume-Uni et en Inde. En général, le gaz épuré ne contient plus que 10 à 100 ppmv_{H₂S} [Cline et al., 2003]. Ce procédé est également utilisé pour la désulfuration du gaz naturel dans une usine canadienne (Brooks, Alberta), garantissant un gaz épuré à 4 ppmv pour un gaz naturel chargé à 2000 ppmv en entrée [Syed et al., 2006].

c. Conclusion

Globalement, quels que soient les procédés utilisés (biofiltre, filtre percolateur, biolaveur), leur échelle (laboratoire, pilote, industrielle), le type de bactéries, les débits et concentrations des gaz traités, les résultats consignés dans la littérature sont prometteurs, indiquant des efficacités d'élimination d' H_2S supérieures à 90 %.

Les futures recherches s'orientent vers l'optimisation des procédés de biofiltration anaérobie, le développement de systèmes combinant les avantages des bactéries phototrophes et chimiotrophes, et la possibilité d'éliminer conjointement H_2S et les siloxanes [Syed et al., 2006].

II.4. Elimination des COVSi

Aucune méthode standard de quantification des COVSi dans les biogaz n'existe aujourd'hui [Ohannessian, 2008 ; Arnold, 2009 ; Chottier, 2011]. Les résultats quantitatifs obtenus peuvent donc être entachés d'erreurs analytiques. Les solutions commerciales sont, pour la plupart, basées sur une adsorption sur CA, combinée ou non à un refroidissement préalable [Arnold, 2009]. Le procédé d'absorption (dans des solvants organiques ou dans du CO_2 liquide) a également été expérimenté. Quelques essais en laboratoire et sur pilote concernent des techniques d'adsorption sur gel de silice, zéolithe ou alumine, ainsi que des procédés membranaires, cryogéniques ou biologiques.

II.4.1. Refroidissement

Un refroidissement sommaire du biogaz à un point de rosée de 5°C semble peu efficace pour l'élimination des COVSi. En effet, dans leur étude conduite sur un biogaz de STEP et un d'ISDND,

Schweigkofler et Niessner [2001] ont obtenu un taux d'abattement global des COVSi inférieur à 11 %. Le D5, le moins volatil, et le TMSol, le plus soluble dans l'eau, sont les mieux épurés. L'efficacité d'élimination du D5, initialement à une concentration moyenne de $0,6 \text{ mg}_{\text{D5}}/\text{m}^3$ dans le biogaz d'ISDND et de $9,7 \text{ mg}_{\text{D5}}/\text{m}^3$ dans celui de STEP, est seulement de 12-18 %. La concentration du triméthylsilanol, présent à hauteur de $3 \text{ mg}_{\text{TMSol}}/\text{m}^3$ environ dans le biogaz brut d'ISDND, a diminué de 27 %.

Etant donnés les résultats décevants, des recherches à plus basses températures ont été réalisées.

La concentration maximum en COVSi dans un mélange de gaz parfaits à une température fixée peut être calculée théoriquement à partir de la pression de vapeur saturante de chaque composé. Plus le composé est volatil, plus il est difficilement condensable. Par refroidissement à 1 bar, les concentrations en L2, L3 et D3 ne peuvent pratiquement pas être réduites par rapport à celles dans le biogaz brut. En effet, le L2 commence seulement à se condenser à très basse température (aux alentours de -70°C) pour une forte concentration ($> 300 \text{ mg}_{\text{L2}}/\text{Nm}^3$), inhabituelle dans les biogaz bruts [Ajhar et al., 2010]. Pour L4, D4 et D5, il est nécessaire d'atteindre des températures de -55°C à -70°C pour réduire les concentrations à des niveaux acceptables ($< 1 \text{ mg}_{\text{composé}}/\text{Nm}^3$) [Ajhar et al., 2010]. Pour atteindre de meilleurs rendements, il faudrait procéder à des condensations sous pression plus élevée. Suite au refroidissement d'un biogaz de digesteur (teneur en COVSi en entrée non spécifiée) à 4°C seulement mais sous 25 bar, une élimination de 50 % des COVSi est observée [Wheless et Pierce, 2004].

La Figure 12 [Ajhar et al., 2010] met en évidence que plus la concentration en silicium dans le biogaz brut est faible, plus le taux d'élimination des COVSi à une température donnée est faible. A titre d'exemple, le refroidissement à -50°C d'un biogaz d'ISDND chargé à $100 \text{ mg}_{\text{Si}}/\text{Nm}^3$ permet d'atteindre un taux d'élimination de 74 % environ alors que le taux d'élimination d'un biogaz contenant $10 \text{ mg}_{\text{Si}}/\text{Nm}^3$ ne s'élève qu'à environ 34 % seulement.

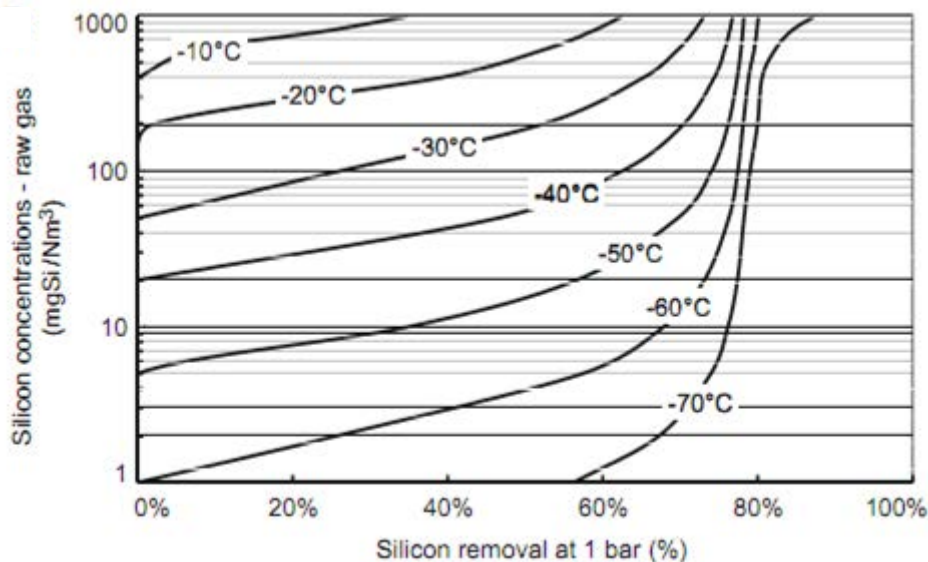


Figure 12 : Taux d'élimination théorique du silicium total en fonction de la température de refroidissement et de la concentration en silicium dans le gaz brut (considéré comme un gaz parfait avec les siloxanes en proportions représentatives d'un biogaz d'ISDND¹ (D4 : 61 %, D5 : 16 %, L2 : 16 %, D3 : 4,4 %, L3 : 2,2 % et L4 : 0,4 %) pour seule source de silicium) [Ajhar et al., 2010]

En pratique, de meilleures performances sont reportées dans la littérature.

¹ Notons que le TMSol n'est pas pris en compte alors qu'il est généralement présent en concentration importante dans les biogaz d'ISDND.

Hagmann et al. [2001] ont procédé à des essais d'élimination des COVSi contenus dans un biogaz brut chargé à $10,8 \text{ mg}_{\text{COVSi}}/\text{m}^3$, composé majoritairement de D4 ($4,4 \text{ mg}_{\text{D4}}/\text{m}^3$) et D5 ($6,3 \text{ mg}_{\text{D5}}/\text{m}^3$). Le taux d'élimination obtenu à -25°C est de 26 %. A -70°C , ils obtiennent un taux d'abattement des COVSi de 99 % pour un biogaz brut beaucoup plus concentré en polluants ($409,3 \text{ mg}_{\text{COVSi}}/\text{m}^3$) contenant principalement L3 ($277 \text{ mg}_{\text{L3}}/\text{m}^3$), D4 ($28 \text{ mg}_{\text{D4}}/\text{m}^3$) et D5 ($104 \text{ mg}_{\text{D5}}/\text{m}^3$).

Dans leur revue, Ajhar et al. [2010] relèvent différentes performances à -30°C . Dans une première étude, une efficacité d'élimination des COVSi de 50 % est mentionnée ; toutefois, la concentration initiale dans le biogaz d'ISDND étudié n'est pas précisée. Dans une autre étude, les essais ont donné un taux d'abattement de 80-90 % pour un biogaz issu d'un digesteur produisant $1700 \text{ m}^3_{\text{biogaz}}/\text{h}$ à $7-15 \text{ mg}_{\text{Si}}/\text{m}^3$.

Sur un biogaz dont la nature et les teneurs en COVSi ne sont pas communiquées, Wheless et Pierce [2004] ont obtenu des efficacités épuratoires de 95 % à -29°C .

D'après la Figure 12, ces bons résultats ne peuvent s'expliquer par le seul phénomène de condensation. En parallèle, une partie des COVSi est certainement absorbée par les condensats formés [Schweigkofler et Niessner, 2001 ; Wheless et Pierce, 2004]. Notons que les silanols étant relativement bien solubles dans les condensats, ils peuvent être éliminés en plus grande proportion que les siloxanes.

D'un point de vue économique, le refroidissement est une méthode énergivore d'autant plus coûteuse que l'abaissement de température est conséquent. Etant donnés les coûts d'investissement et d'opération, cette technique n'est économiquement viable que si les débits sont élevés et les concentrations en COVSi supérieures à $200 \text{ mg}_{\text{COVSi}}/\text{m}^3$ [Prabucki et al., 2001 ; Urban et al., 2009]. Le refroidissement semble peu pertinent pour une application en SOFC pour laquelle le biogaz doit être chauffé, mais plus adapté à la production de bioGNV dont le point de rosée doit être de -20°C .

D'un point de vue technique, étant données les températures considérées, la formation de glace est une contrainte supplémentaire de ce procédé [Ajhar et al., 2010]. L'évaporateur du cycle réfrigérant se couvre de givre pendant son fonctionnement et doit, par conséquent, être utilisé périodiquement comme condenseur afin d'être dégivré par le biogaz chaud. Pour limiter ces problèmes, la condensation est généralement réalisée en plusieurs phases, de sorte à éliminer le plus d'eau possible avant de refroidir le biogaz à une température inférieure à 0°C . Il est également possible d'ajouter du méthanol dans le gaz pour éviter la formation de glace dans l'équipement [Arnold, 2009].

Le refroidissement est souvent combiné avec un procédé d'adsorption [Prabucki et al., 2001] ; une partie des composés traces et de l'eau est d'abord éliminée par refroidissement, offrant une plus longue durée de vie aux adsorbants avant saturation [Arnold, 2009]. Après refroidissement, le biogaz est généralement chauffé à 10°C avant d'être envoyé sur les CA. Cette association permet une élimination quasi complète des siloxanes et s'avère plus économique que la condensation « cryogénique » [Ajhar et al., 2010].

II.4.2. Absorption

a. Absorption physique

L'absorption physique des COVSi peut être réalisée dans de l'eau, des solvants organiques ou des huiles minérales [Ajhar et al., 2010].

➤ Eau

L'absorption dans l'eau n'est pas efficace pour les siloxanes qui sont apolaires (D3, D4, D5, L2, L3 et L4) mais permet toutefois d'éliminer les composés solubles dans l'eau tel que le triméthysilanol [Ajhar et al., 2010]. Elle peut donc être utilisée comme traitement préalable pour améliorer

l'efficacité d'une seconde absorption ou d'une adsorption sur charbon actif par exemple [Arnold, 2009].

Des essais menés par le LGCIE sur un biogaz d'ISDND montrent le taux d'abattement des COVSi polaires (TMSol principalement) est de l'ordre de 80 % [Chottier, 2011].

Notons qu'une technique de transformation catalytique des siloxanes en composés polaires a été brevetée afin de permettre ensuite leur absorption dans l'eau [Ajhar et al., 2010].

Un traitement de biogaz d'ISDND par lavage à l'eau sous pression a été réalisé par Rasi et al. [2008]. Les résultats médiocres sont confirmés ; pour un débit gazeux de 100 L/min, un débit liquide de 10 L/min et une pression de 30 bar, aucun abattement des COVSi n'est constaté. Les teneurs en sortie de traitement ($0,5-3,1 \text{ mg}_{\text{COVSi}}/\text{m}^3$) sont même légèrement supérieures à celles du biogaz brut ($0,3-2,8 \text{ mg}_{\text{COVSi}}/\text{m}^3$). Ces résultats surprenants ne sont pas commentés.

Afin d'améliorer l'efficacité du procédé, l'entreprise Haase Energietechnik propose une étape de refroidissement du biogaz ou de l'eau de lavage avant absorption pour augmenter la solubilité [Arnold, 2009].

➤ Autres solvants

Un taux d'abattement des COVSi de 60 % par lavage avec un solvant est annoncé par Hagmann et al. [2001] sur un biogaz contenant initialement $10 \text{ mg}_{\text{COVSi}}/\text{m}^3$ (D4 étant le composé majoritaire : $7,7 \text{ mg}_{\text{D4}}/\text{m}^3$) ; cependant, la nature du solvant n'est pas précisée.

Selexol™ semble être un solvant organique (dérivé du diméthyléther de polyéthylène glycol) prometteur pour l'élimination des COVSi [Ajhar et al., 2010]. Sur une station pilote (ISDND), une élimination des siloxanes à hauteur de 99 % a été rapportée [Wheless et Pierce, 2004] mais la pression de fonctionnement et les concentrations en COVSi dans le biogaz brut ne sont pas spécifiées. Notons que Selexol™ semble également avoir des effets épuratoires sur H_2S [Environment Agency & Scottish Environment Protection Agency, 2004].

D'autres solvants organiques ont été testés pour l'épuration des COVSi tels que l'éthanol, le méthanol, le diesel, l'hexane, le tétradécane, l'acétone, le diisopropyléther, le diéthyléther, le cyclohexane, le dodécane, l'hexadécane et l'iso-octane [Ajhar et al., 2010].

Le tétradécane a été employé avec succès pour l'élimination de D4 en matrice biogaz avec une efficacité de 97 % [Huppmann et al., 1996].

Dans sa revue, Arnold [2009] mentionne qu'un brevet déposé par Inoue et al. [2006] traite de l'absorption des COVSi dans une solution d'éthanol, qui est régénérée par distillation. L'efficacité d'absorption est meilleure (> 97 %) pour des températures inférieures à 25°C.

Ajhar et al. [2010] mettent en avant une efficacité d'absorption modérée des COVSi dans les huiles minérales.

Dans sa thèse, Rojas [2013] a étudié l'absorption du L2 et du D4 dans une huile moteur minérale, une huile de coupe synthétique chargée en additifs et un mélange¹ 95 % eau/5 % huile de coupe. L'idée était d'utiliser des huiles résiduelles des secteurs de l'automobile et de l'industrie. Différents paramètres ont été testés : le temps de contact gaz/liquide, la température et la concentration en siloxane dans le gaz. Quel que soit le composé considéré, l'huile moteur donne de meilleures performances épuratoires. Dans les conditions optimales, l'efficacité d'élimination du D4 est de 80 % et celle du L2 de 60 %. Dans le cas du mélange eau/huile de coupe, les transferts gaz-liquide sont nettement améliorés par rapport à l'eau seule.

¹ Les effluents industriels sont souvent constitués d'un mélange aqueux huile de coupe/eau.

Comme de nombreux COVSi sont très volatils (notamment le L2), l'inconvénient majeur de l'absorption physique est leur possible désorption. Ce problème est évité si les COVSi sont absorbés chimiquement.

b. Absorption chimique

Une solution possible pour améliorer l'efficacité d'élimination des COVSi est d'ajouter au solvant des produits chimiques qui, soit réagissent avec les COVSi, soit se lient avec eux pour former des composés moins volatils [Arnold, 2009].

Les siloxanes cycliques et linéaires sont très stables par rapport aux dégradations chimiques [Schweigkofler et Niessner, 2001]. Néanmoins, les acides forts et bases fortes sont capables de catalyser la rupture des liaisons Si-O. L'absorption chimique peut donc théoriquement être employée ; cependant, l'utilisation de ces agents absorbants est associée à des problèmes de sécurité et de corrosion engendrant des coûts supplémentaires [Ajhar et al., 2010]. De plus, seulement des agents acides peuvent être utilisés en pratique puisque les bases réagissent avec le CO₂ présent dans le biogaz pour former des carbonates qui précipitent dans l'équipement.

Schweigkofler et Niessner [2001] ont mené une batterie de tests afin de déterminer l'influence de différents absorbants (acide sulfurique, acide nitrique et acide phosphorique), de leur concentration et de leur température sur l'élimination de L2 ou D5¹. Les essais ont été réalisés en matrice N₂, avec une concentration en L2 ou D5 fixée à 1 g/m³ et un débit gazeux de 200 mL/min. Les solutions les plus efficaces sont l'acide nitrique (> 65 % massique) et l'acide sulfurique (> 48 % massique), capables d'éliminer L2 et D5 à 95 %. L'absorption doit être pratiquée au-dessus de 60°C, le rendement étant nettement moins bon à 20°C. L'acide phosphorique, même concentré (85 % massique) et chauffé à 60°C, n'est pas aussi efficace. En effet, des taux d'abattement de seulement 44-48 % pour D5 et de 53-60 % pour L2 ont été obtenus.

II.4.3. Adsorption

Dans la majorité des cas, l'élimination des COVSi est réalisée par adsorption. Aussi, la littérature recense un certain nombre d'études, plutôt académiques qu'industrielles, plus souvent en laboratoire que sur le terrain, dédiées à l'adsorption des COVSi dans un objectif de valorisation des biogaz. Une sélection de références a été réalisée pour dégager des ordres de grandeur des efficacités obtenues. Les résultats étant variables selon les conditions opératoires, celles-ci sont résumées dans le Tableau 11 pour chacune des expériences retenues. Ainsi, dans le texte, il est fait référence à ces études sans préciser l'ensemble des conditions.

Globalement, les essais ont principalement été réalisés sur L2, D4 et D5. Afin de déterminer les performances des adsorbants dans un délai court, les concentrations en COVSi choisies sont parfois largement supérieures aux concentrations typiquement observées dans les biogaz. Quel que soit le type d'adsorbant testé, il ressort que la capacité d'adsorption dépend grandement de la nature du/des COVSi ; le D5 (moins volatil) s'adsorbe mieux que le L2 (plus volatil). La composition en COVSi du biogaz traité doit donc sérieusement être prise en considération.

L'adsorption est particulièrement appropriée pour les applications telles que les piles à combustible, pour lesquelles une faible teneur en COVSi dans le biogaz est un critère d'importance [Arnold, 2009].

¹ Les COVSi présentant des volatilités et des polarités très différentes, les molécules L2, siloxane linéaire le plus volatil, et D5, siloxane cyclique faiblement volatil, ont été choisies afin d'être représentatives des divers composés. L'effet de la polarité n'a pas pu être étudié car le TMSol (fortement polaire par rapport aux siloxanes) n'était pas disponible commercialement pour préparer les échantillons gazeux.

Tableau 11 : Conditions opératoires et efficacités de traitements par adsorption pour l'élimination des COVSi – Revue de la littérature

| Référence | Matrice ¹ | COVSi | Concentration d'alimentation (mg/m ³) | Débit de gaz (L/min) | Adsorbant | Efficacité : abattement (%) ou taux charge (mg/g) ² | | Masse adsorbant (g) |
|----------------------------------|---|--|---|----------------------|---|---|--|---------------------|
| Hagmann et al. [2001] | Biogaz (origine non spécifiée) | L2 D4 D5 | 8,8 8,6 33,9 | | CA | 99,1 % | | |
| Matsui et Imamura [2010] | N ₂ | D4 | 4500 | 15 | 22 CA 1 GS 2 Z | 56-192 104 4-77 | après 400 min | 150 |
| | Biogaz de STEP après désulfuration | D4 D5 | 3 15 | 417 | 2 CA | 8-13 (D4) 47-63 (D5) | à la percée | 9000 |
| Schweigkofler et Niessner [2001] | N ₂ | L2 ou D5 | 1000 1000 | 0,2 | 2 résines 1 Z 1 GS 1 CA 1 CARBO | 0-2 (L2) ; 9-10* (D5) 2 (L2) ; 9 (D5) 10* (L2) ; 10* (D5) 10* (L2) ; 10* (D5) 1 (L2) ; 10* (D5) | à la percée, sauf * : après 25 min (sans percée) | 0,5 |
| | | L2 ou D5 | 4000 4000 | 0,2 | 1 GS | 118 104 | à la percée | 0,5 |
| | Biogaz de STEP brut (HR _{20°C} = 85 %) ou déshumidifié (HR _{20°C} = 38 %) | L2 D3 D4 ⁺ D5 ⁺ | COVSi totaux : 16,2 (brut) 14,8 (déshumidifié) | 1 | GS | Sur COVSi totaux : 40 % (brut) 0 % (brut) 93 % (déshumidifié) 71 % (déshumidifié) | après 100 min après 300 min après 100 min après 500 min | 2 |
| Finocchio et al. [2009] | 56 % CH ₄ / 44 % CO ₂ humide (saturé en humidité à 25°C) | D3 | 5 × 10 ⁶ | 0,06 | 2 CA 2 CAI ^a 3 CAI ^b 1 GS 1 Z | 561-580 483-878 0-332 230 276 | à la percée | 1,3 |

| Référence | Matrice ¹ | COVSi | Concentration d'alimentation (mg/m ³) | Débit de gaz (L/min) | Adsorbant | Efficacité : abattement (%) ou taux charge (mg/g) ² | | Masse adsorbant (g) |
|------------------------------------|--|----------|---|----------------------|----------------------|--|---------------------------|---------------------|
| Ricaurte Ortega et Subrenat [2009] | Air humide | L2 | 2500 | 1 | CA tissé | 63-70 | à la percée | 1-1,2 |
| Lee et al. [2001] | Biogaz de STEP | D4 | 265 ^c | 0,1 | alumine | 6 11 | à la percée après 250 min | 0,5 |
| | 60 % CH ₄ /40 % CO ₂ | D4 | 397 ^c | 0,1 | alumine | 32 37 | à la percée après 570 min | 0,5 |
| Finocchio et al. [2008] | 56 % CH ₄ /44 % CO ₂ sèche ou humide (saturation à température ambiante) | D3 | 1,09 × 10 ^{5c} | 0,06 | alumine T ≥ 250°C | 310 (400°C, sec et humide) 240 (250°C, sec) 50 (250°C, humide) | à saturation | |
| Urban et al. [2009] | Biogaz ISDND enrichi en L2 et D4 | L2 D4 | 1667 ^c 1457 ^c | 18,5 | alumine T = 300°C | 50 60 | à la percée | |

¹ Les pourcentages indiqués sont volumiques.

² Les valeurs indiquées sans unités dans le tableau correspondent au taux de charge (en mg/g) ; celles en pourcentage correspondent à l'abattement.

CA : charbon actif GS : gel de silice Z : zéolithe CARBO : adsorbant carboné CAI : charbon actif imprégné

HR_{20°C} : humidité relative à 20°C T : température

⁺ COVSi majoritaires

^a imprégnés de KI ou Cu^{II} + Cr^{IV}

^b imprégnés d'une base

^c en mg/Nm³ (conversion à partir de données en ppmv ou % volumique)

Tableau 11 : Conditions opératoires et efficacités de traitements par adsorption pour l'élimination des COVSi – Revue de la littérature

a. Charbons actifs

L'adsorption des COVSi du biogaz sur des charbons actifs est la plus étudiée au niveau de la recherche académique. Industriellement, les CA sont aussi plus employés.

➤ Capacité d'adsorption : essais en laboratoire et à l'échelle pilote

Dans leur étude (Tableau 11), Hagmann et al. [2001] obtiennent une efficacité d'élimination des COVSi de 99,1 % pour un biogaz brut contenant $57 \text{ mg}_{\text{COVSi}}/\text{m}^3$ avec en majorité L3, D4 et D5. Toutefois, le débit gazeux et la fréquence de renouvellement des charbons ne sont pas précisés.

Matsui et Imamura [2010] ont étudié les performances de 22 CA, un gel de silice et 2 zéolithes pour l'adsorption de D4 en matrice azote (Tableau 11). Ces essais de 400 min chacun ont été réalisés à 35°C dans un réacteur de diamètre interne 60 mm. Les résultats de ces expérimentations sur gaz synthétique révèlent globalement de meilleurs taux de charge pour les CA (taux variables selon les CA utilisés : de 56 à $192 \text{ mg}_{\text{D4}}/\text{g}_{\text{CA}}$). Les meilleures performances sont observées pour les CA ayant une grande surface spécifique BET et un volume de pores important. Il a également été mis en évidence que les CA présentant un pH élevé sont plus performants.

Matsui et Imamura [2010] ont ensuite testé les deux CA présentant les meilleures capacités d'adsorption sur un biogaz de STEP après élimination d' H_2S (Tableau 11). Pour ces essais *in situ* de 2000 h chacun, un réacteur de 310 mm de diamètre interne a été utilisé. Comme attendu, les performances sont inférieures à celles sur gaz synthétique. Dans ces conditions opératoires, le temps de percée est supérieur à 900 h pour chacun des CA. Les taux de charge à la percée sont de $8\text{-}13 \text{ mg}_{\text{D4}}/\text{g}_{\text{CA}}$ et $47\text{-}63 \text{ mg}_{\text{D5}}/\text{g}_{\text{CA}}$. La percée du D4 est constatée avant celle du D5. La concentration de D4 en sortie devient même supérieure à celle de D4 en entrée ; ceci s'explique par le remplacement du D4 précédemment adsorbé par le D5 (phénomène de compétition). *A priori*, une partie seulement du D4 adsorbé peut être relarguée au profit du D5. Ce phénomène peut être généralisé [Ajhar et al., 2010] : quand le CA arrive à saturation, les composés les plus volatils (comme L2) précédemment adsorbés sont remplacés par les polluants moins volatils ; c'est l'effet de « chromatographie ». A terme, les COVSi sont remplacés par des polluants moins volatils comme des aromatiques.

Divers adsorbants ont également été testés vis-à-vis de leurs capacités de rétention de L2 et D5 en matrice azote [Schweigkofler et Niessner, 2001] : 2 types de résines, une zéolithe, un gel de silice, un CA et un autre adsorbant carboné. Pour L2 et D5, le CA atteint le taux de charge maximum de $10 \text{ mg}/\text{g}_{\text{CA}}$ possible dans cette étude (durée de 25 min) sans percer (Tableau 11).

Les capacités d'adsorption du D3 par divers adsorbants (CA, CA imprégnés, gel de silice et zéolithe) ont aussi été comparées en laboratoire sur biogaz synthétique [Finocchio et al., 2009]. Les performances des deux CA, dont le taux de charge à la percée atteint 561 et $580 \text{ mg}_{\text{D3}}/\text{g}_{\text{CA}}$, sont supérieures à celles des CA imprégnés d'une base (Tableau 11). Le meilleur taux de charge à la percée de l'expérimentation, $878 \text{ mg}_{\text{D3}}/\text{g}_{\text{CA}}$, est constaté pour un CA imprégné de sels de Cu^{II} et de Cr^{IV} . Cependant, la gestion en fin de vie de ce CA imprégné de métaux est difficile ; les CA classiques sont donc préférés.

Les fibres de charbons actifs tissées FM 30K présentent des taux de charge de $63\text{-}70 \text{ mg}_{\text{L2}}/\text{g}_{\text{CA}}$ pour un air humide chargé à $2,5 \text{ g}_{\text{L2}}/\text{m}^3$ de L2 (Tableau 11) [Ricaurte Ortega et Subrenat, 2009]. L'influence de l'humidité a été évaluée en batch ; *a priori*, des 4 adsorbants testés (CA en grain, CA tissé, gel de silice et zéolithe), seul le CA tissé ne montre pas de baisse d'efficacité avec l'augmentation de l'humidité. Il est aussi intéressant de préciser que les adsorbants carbonés ayant des surfaces BET d'environ $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ont des capacités d'adsorption des composés cycliques (D4) plus élevées que celles des composés linéaires (L2) [Ricaurte Ortega, 2009].

Un CA à base de houille bitumineuse a été expérimenté sur site (ISDND) par le LGCIE. Une analyse dédiée à la quantification des COVSi polaires (*a priori* principalement TMSol) donne un taux de charge d'environ 0,6 mg_{Si}/g_{CA} à la saturation [Chottier, 2011]. Le TMSol étant une molécule de faible masse molaire, son adsorption n'est pas optimale sur CA.

En résumé, outre les caractéristiques physico-chimiques spécifiques à chaque CA, il est possible de faire ressortir certaines tendances. Les COVSi les plus légers sont moins bien adsorbés ; ils percent en premier et peuvent être désorbés à cause de la compétition intermoléculaire au profit des composés les plus lourds. Les COVSi peu polaires sont mieux retenus que le TMSol polaire. L'inconvénient majeur reste la faible sélectivité du procédé ; les COVSi ne sont donc pas les seules molécules adsorbées [Arnold, 2009]. Globalement, il est important de retenir que les CA doivent être privilégiés en traitement de finition, après épuration de la majorité des autres composés traces.

➤ Influence de différents paramètres

Comme mentionné dans le paragraphe II.3.2, en plus des caractéristiques intrinsèques des CA, la concentration des différentes espèces, l'humidité, et la température influencent les performances épuratoires des CA. Il s'agit donc ici de rapporter les observations sur l'adsorption des COVSi en particulier.

✓ Concentration

L'efficacité d'adsorption dépend de la concentration en polluants dans le gaz. Des études ont notamment été réalisées avec le D4 ou le L2 sur des CA [Boulinguez et Le Cloirec, 2009 ; Ricaurte Ortega et Subrenat, 2009]. Afin d'éviter une mauvaise appréciation des capacités d'adsorption, il est ainsi recommandé de caractériser les performances des adsorbants vis-à-vis des COVSi pour des concentrations représentatives de biogaz réels.

✓ Matrice

Une diminution de la capacité d'adsorption de L2 et D4 est observée en présence de méthane (essais de Ricaurte Ortega [2009] en matrice 50 % CH₄/50 % CO₂ en volume). L'adsorption est donc compétitive entre le CH₄ et les COVSi.

✓ Humidité

Sur une ISDND traitant environ 3500 à 4000 Nm³_{biogaz}/h avant valorisation dans 7 moteurs à combustion interne, le LGCIE a constaté une diminution rapide de la capacité de rétention des COVSi polaires (plus que 65 % d'efficacité après 22 jours de traitement) attribuée à l'adsorption d'eau par les CA. Celle-ci a été confirmée par l'enregistrement d'une importante prise de masse des 7 tonnes de CA initialement présents (+ 34 % en 44 jours) [Bureau, 2008]. Le traitement industriel mis en place est donc coûteux et son efficacité limitée.

Dans sa thèse, Ricaurte Ortega [2009] a montré que l'impact de l'humidité sur la capacité d'adsorption de L2 et D4 est réduit en présence de méthane par comparaison avec une matrice « air ».

✓ Température

Comme mentionné auparavant (§ II.1.2), l'adsorption est moins efficace à température élevée. Ce phénomène est également observé pour les COVSi qui ont tendance à rester dans la phase gazeuse : des pertes de 20 % de la capacité d'adsorption sont constatées en passant de 25°C à 60°C [Ricaurte Ortega, 2009]. Cette baisse semble plus marquée pour les fortes concentrations en COVSi. En revanche, en matrice CH₄/CO₂, l'impact de la température sur la capacité d'adsorption de L2 et D4 est réduit comparativement à celui en matrice air [Ricaurte Ortega, 2009].

➤ Applications commerciales

Verdesis propose une configuration avec plusieurs colonnes d'adsorption en série afin de maximiser le taux de charge des CA et ainsi limiter leur remplacement [Verdesis]. Les siloxanes linéaires sont les

premiers à saturer la première colonne ; ils vont donc ensuite être adsorbés dans la seconde colonne pendant que les siloxanes cycliques chargent encore la première colonne. Ce processus se répète entre la deuxième et la troisième colonne. Le changement de colonne intervient lorsque la première est saturée et la deuxième colonne l'est presque intégralement. Le nombre de colonnes est déterminé de façon à réduire la consommation de charbon actif. En fin de traitement, Verdesis garantit un biogaz épuré à $0,1 \text{ mg}_{\text{COVSi}}/\text{Nm}^3$.

L'entreprise SILOXA commercialise également un procédé d'adsorption sur CA dont l'objectif est d'avoir moins de $1 \text{ mg}_{\text{COVSi}}/\text{m}^3$ dans le gaz épuré. L'efficacité du traitement a été prouvée en analysant les huiles moteurs de 6 sites. En moyenne, ces huiles ne contiennent plus que $5 \text{ mg}_{\text{COVSi}}/\text{kg}_{\text{huile}}$ avec la mise en œuvre du traitement, contre $105 \text{ mg}_{\text{COVSi}}/\text{kg}_{\text{huile}}$ sans [RECORD, 2009b].

La société Pptek (Royaume-Uni) a développé un adsorbant composé de différents types de graphites qui, *a priori*, serait peu sensible à la présence d'eau et d' H_2S (sélectif) et présenterait ainsi de grandes capacités d'adsorption des COVSi.

D'après les retours d'expérience de l'ISDND de Calabasas (Etats-Unis), qui a testé différents adsorbants pour son traitement des COVSi par adsorption, le coût du CA à base de noix de coco retenu est de 1,54 \$/kg et le coût de maintenance du procédé d'épuration est de 0,006 \$/kWh [RECORD, 2009b].

➤ Régénération

La désorption des COVSi est difficile, notamment à cause de phénomènes de polymérisation ou d'accumulation de silice [Ajhar et al., 2010] ; les CA doivent donc être régulièrement remplacés.

Une analyse par spectrométrie infrarouge a mis en évidence une modification du spectre des CA après utilisation pour le traitement de biogaz réels ou synthétiques [Finocchio et al., 2009]. Une conversion partielle du D3 en polydiméthylsiloxane (PDMS) (polymérisation observée en matrice synthétique $\text{CH}_4/\text{CO}_2 + \text{D3}$) et en silice (constat sur biogaz réel) a lieu à température ambiante. La régénération par thermo-désorption est alors seulement partielle ; ainsi, les CA déjà utilisés sur biogaz d'ISDND puis régénérés sont moins performants que des CA neufs. Il est intéressant de souligner que les CA prélevés en milieu de colonne après adsorption présentent, lors d'un nouveau cycle d'adsorption, une capacité d'adsorption inférieure à ceux prélevés en sortie de colonne.

Des essais de régénération ont également été menés en laboratoire (gaz synthétique) par Schweigkofler et Niessner [2001]. Suite à une régénération thermique de CA chargés à $10 \text{ mg}_{\text{L2 ou D5}}/\text{g}$ à 250°C pendant 20 min (avec un débit de gaz vecteur de 200 mL/min), 95 % du L2 a pu être désorbé contre seulement 74-83 % du D5. Etant donné que les composés D4 et D5 de faible volatilité constituent la majeure partie des COVSi dans les biogaz (STEP et ISDND), une perte d'efficacité d'un cycle sur l'autre sera observée.

Une modification de la température de régénération dans la gamme $90\text{-}140^\circ\text{C}$ n'a, *a priori*, pas d'influence sur la capacité de désorption des COVSi [Ricaurte Ortega, 2009]. En revanche, la durée de régénération a une importance considérable en raison d'une cinétique de désorption relativement lente. Une amélioration significative de la capacité d'adsorption est remarquée après une régénération de 15 h plutôt que de 3 h.

Si, comme dans la plupart des cas, l'adsorbant n'est pas régénéré, les dépenses engendrées par le renouvellement des CA sont prédominantes dans les coûts d'opération [Ajhar et al., 2010]. A titre d'exemple, la STEP de Trecatti (Royaume-Uni) traitant des biogaz anormalement concentrés (jusqu'à $400 \text{ mg}_{\text{COVSi}}/\text{m}^3$) doit changer ses CA hebdomadairement. Le coût de l'achat de CA neufs associé à l'indisponibilité temporaire du système de traitement s'élève à 2000 € par semaine [Dewil et al., 2006].

b. Gel de silice

L'adsorption des COVSi sur gel de silice est une technique encore en développement, mais les premiers retours d'expérience sont prometteurs, annonçant de bonnes capacités d'adsorption et un coût attractif.

Les études menées par Schweigkofler et Niessner [2001] révèlent d'excellentes capacités d'adsorption des COVSi par un gel de silice, avec $118 \text{ mg}_{\text{L2}}/\text{g}_{\text{GS}}$ et $104 \text{ mg}_{\text{D5}}/\text{g}_{\text{GS}}$ à la percée pour un gaz de synthèse sec (Tableau 11). Cependant, il est important que le gaz soit préalablement séché pour avoir une bonne efficacité. En effet, une humidité relative de 30 % diminue de 40-45 % l'efficacité d'adsorption des COVSi par rapport à un gaz sec.

De plus, la régénération thermique d'un gel de silice chargé à $10 \text{ mg}_{\text{L2 ou D5}}/\text{g}_{\text{GS}}$ s'avère pratiquement complète : 95 % des COVSi sont désorbés suite à un traitement à 250°C pendant 20 min.

Enfin, des essais ont été menés sur biogaz de STEP (Tableau 11). Les études ont été conduites sur un biogaz brut à 85 % $\text{HR}_{20^\circ\text{C}}$ contenant $16,2 \text{ mg}_{\text{COVSi}}/\text{m}^3$ et sur un biogaz déshumidifié à 38 % $\text{HR}_{20^\circ\text{C}}$ pollué à hauteur de $14,8 \text{ mg}_{\text{COVSi}}/\text{m}^3$. Comme attendu, les performances sont grandement affectées par l'humidité. Dans le cas du biogaz brut, après 100 min, plus que 40 % des COVSi sont éliminés, et après 300 min (correspondant à $2,41 \text{ mg}_{\text{COVSi}}/\text{g}_{\text{GS}}$ introduits dans la colonne), le gel de silice est quasiment saturé. Dans le cas du biogaz préalablement déshumidifié, 93 % des COVSi sont retenus après 100 min. Le profil de la courbe de percée est relativement plat ; ainsi, après 500 min (correspondant à $3,7 \text{ mg}_{\text{COVSi}}/\text{g}_{\text{GS}}$ introduits dans la colonne), 71 % des COVSi sont encore retenus après adsorption sur gel de silice.

Un taux de charge de $104 \text{ mg}_{\text{D4}}/\text{g}_{\text{GS}}$ est reporté pour le gel de silice utilisé dans l'expérience de Matsui et Imamura [2010] (Tableau 11). Les performances sont moins bonnes que pour certains CA testés, mais meilleures que pour les zéolithes.

Dans l'étude de Finocchio et al. [2009], le gel de silice présente un taux de charge à la percée de $230 \text{ mg}_{\text{D3}}/\text{g}_{\text{GS}}$, n'égalant pas non plus ceux des CA étudiés (Tableau 11). Contrairement aux résultats de Schweigkofler et Niessner [2001], la désorption à 200°C est incomplète. La polymérisation du D3 en silicone semble expliquer la régénération seulement partielle du gel de silice [Montanari et al., 2010].

Wheless et Pierce [2004] annoncent que la capacité d'adsorption des COVSi est augmentée de 50 % en utilisant un gel de silice plutôt que le CA en place pour le traitement du biogaz issu d'un digesteur.

Sur l'ISDND californienne de Calabasas, le gel de silice mis en place élimine *a priori* trois fois plus efficacement les COVSi que les CA, ce qui améliore la durée de vie du traitement [Arnold, 2009]. Cependant, contrairement aux CA ou à d'autres adsorbants, le gel de silice n'élimine pas les composés soufrés [Arnold, 2009]. D'après ce retour d'expérience, le coût du gel de silice est de $2,64 \text{ \$}/\text{kg}$ et le coût de maintenance du système de traitement associé est de $0,0021 \text{ \$}/\text{kWh}$ [RECORD, 2009b].

Afin d'assurer simultanément une déshumidification efficace du biogaz et une élimination quantitative des COVSi, l'utilisation d'un lit de gel de silice fonctionnant à haute pression est une solution. Des traitements du gel de silice, notamment avec du diméthylchlorosilane ou du méthyltrisilane, peuvent également être entrepris afin de le rendre hydrophobe et d'améliorer ainsi sa sélectivité envers les COVSi [Arnold, 2009].

c. Zéolithes

Dans l'étude de Matsui et Imamura [2010], les deux zéolithe testées (13X et 8A) présentent de moins bons résultats que les CA, avec des taux de charge respectifs de 4 et $77 \text{ mg}_{\text{D4}}/\text{g}_Z$ en fin d'expérimentation (Tableau 11).

La zéolithe (13X) utilisée par Schweigkofler et Niessner [2001] montre une percée pour une charge de $9 \text{ mg}_{\text{D5}}/\text{g}_z$ et est très peu efficace pour L2 avec $2 \text{ mg}_{\text{L2}}/\text{g}_z$ à la percée (Tableau 11).

Dans l'étude de Finocchio et al. [2009], la zéolithe Faujasite NaX donne un taux de charge à la percée de $276 \text{ mg}_{\text{D3}}/\text{g}_z$ (Tableau 11). Ce taux de charge est un peu supérieur à celui du gel de silice et inférieur à celui des CA. La désorption par circulation d'un flux d'azote à température ambiante est minime, et elle est nulle à plus haute température. Comme sur gel de silice, la polymérisation du D3 en silicone semble expliquer la mauvaise régénération de la zéolithe [Montanari et al., 2010].

Certaines argiles naturelles possèdent également d'excellentes qualités d'adsorption des COVSi [Arnold, 2009]. Les capacités d'adsorption de l'illite et de la vermiculite, minéraux argileux de la famille des aluminosilicates, ont été évaluées à $1,7 \text{ g}_{\text{COVSi}}/\text{g}_{\text{illite}}$ et à $3,8 \text{ g}_{\text{COVSi}}/\text{g}_{\text{vermiculite}}$.

Notons qu'une meilleure adsorption des COVSi linéaires est constatée lors de l'utilisation d'adsorbants non carbonés tels que les zéolithes [Ricaurte Ortega, 2009].

d. Alumine

Des tests réalisés sur biogaz de STEP (Seunggi - Corée), avec D4 comme COVSi majoritaire, révèlent une meilleure capacité d'adsorption du D4 par l'alumine que par les autres matériaux testés (mélanges métal de transition/alumine, CA/zéolithe, zéolithe 13X) [Lee et al., 2001]. La majorité du D4 est adsorbée pendant 120 min, correspondant à un taux de charge à la percée de $6 \text{ mg}_{\text{D4}}/\text{g}_{\text{alumine}}$. Puis, 90 % du D4 est adsorbé jusqu'à 250 min (fin de l'expérience) correspondant à un taux de charge de $11 \text{ mg}_{\text{D4}}/\text{g}_{\text{alumine}}$ (Tableau 11).

Afin de déterminer quantitativement la capacité d'adsorption de l'alumine vis-à-vis du D4, des essais ont été réalisés sur matrice biogaz synthétique (Tableau 11) [Lee et al., 2001]. La percée est atteinte au bout de 450 min d'opération, soit pour une charge de $32 \text{ mg}_{\text{D4}}/\text{g}_{\text{alumine}}$. Après 570 min, seulement 10 % du D4 injecté est retrouvé dans l'effluent, correspondant à un taux de charge de $37 \text{ mg}_{\text{D4}}/\text{g}_{\text{alumine}}$. Etant donné que le gaz synthétique ne contient pas l'ensemble des composés traces présents dans les biogaz réels et pas d'eau, les capacités d'adsorption observées en laboratoire sont supérieures.

Après une première utilisation, l'alumine est régénérée par un flux d'azote à 300°C . La capacité d'adsorption de l'alumine régénérée est réduite de 10 % par rapport à l'adsorbant neuf [Lee et al., 2001].

Suite à ces études encourageantes, un traitement des COVSi par adsorption sur alumine a été installé sur la STEP de Seunggi afin de purifier (à 90 %) $2600 \text{ m}^3_{\text{biogaz}}/\text{jour}$ grâce à un réacteur d'un mètre cube contenant 700 kg d'alumine.

Finocchio et al. [2008] ont étudié la décomposition du D3 sur de l'alumine à haute température ($\geq 250^\circ\text{C}$ – Tableau 11). Dans ces conditions, une réaction a lieu : du méthane est formé et seule de la silice reste liée à l'alumine. A 400°C , le taux de charge à la saturation s'élève à $310 \text{ mg}_{\text{D3}}/\text{g}_{\text{alumine}}$ sur biogaz synthétique sec comme humide, contre $240 \text{ mg}_{\text{D3}}/\text{g}_{\text{alumine}}$ sur gaz sec et $50 \text{ mg}_{\text{D3}}/\text{g}_{\text{alumine}}$ sur gaz humide à 250°C . Ce procédé d'adsorption à 400°C peut être utile pour épurer les biogaz avant reformage et utilisation en pile SOFC.

Les capacités d'adsorption de l'alumine à 300°C ont été évaluées sur un biogaz d'ISDND enrichi en L2 et D4 (Tableau 11). Les charges à la percée sont respectivement de $50 \text{ mg}_{\text{L2}}/\text{g}_{\text{alumine}}$ et $60 \text{ mg}_{\text{D4}}/\text{g}_{\text{alumine}}$ [Urban et al., 2009].

De la silice étant formée, le support doit être fréquemment renouvelé pour éviter une diminution rapide des taux d'abattement [Ajhar et al., 2010].

e. Autres oxydes métalliques

Schweigkofler et Niessner [2001] ont mis en évidence que les oxydes métalliques dédiés à l'élimination d' H_2S par chimisorption ont aussi un effet sur l'élimination des COVSi. Le test a été

réalisé sur deux biogaz de STEP, dans lesquels D3, D4 et D5 sont les COVSi majoritaires. 31 % des COVSi ont été éliminés sur le premier site et 75 % sur le second. Ce potentiel d'élimination des COVSi par des oxydes métalliques peut s'expliquer par la présence de sites actifs qui catalysent les réactions de polymérisation et d'hydrolyse. Les différences observées entre les deux STEP peuvent probablement s'expliquer par des différences de nature des oxydes (non spécifiée) et d'humidité.

Des expériences réalisées entre 250 et 400°C par Finocchio et al. [2008] ont montré une élimination non significative du D3 par les oxydes CaO et MgO (oxydes basiques) sur biogaz synthétique. Ces mauvaises performances s'expliquent par une carbonatation de la surface des oxydes due à la présence de CO₂ dans la matrice gazeuse.

f. Résines

La résine Amberlite XAD II est relativement inefficace pour l'adsorption de L2 (Tableau 11) [Schweigkofler et Niessner, 2001]. En effet, après une exposition de 1 mg_{L2}/g_{adsorbant}, la concentration de L2 en sortie atteint 55 % de la concentration en entrée. Les résultats sont meilleurs pour D5 ; le taux de charge de 10 mg_{D5}/g_{adsorbant} est atteint sans montrer de percée.

Le Tenax TA présente quant à lui des taux de charge de 9 mg_{D5}/g_{adsorbant} et de 2 mg_{L2}/g_{adsorbant} à la percée (Tableau 11).

II.4.4. Techniques marginales

a. Membranes

Les premiers essais réalisés avec des membranes denses sont caractérisés par des efficacités d'élimination du silicium de 80 %. A cause des coûts, principalement dus à la puissance nécessaire aux compresseurs pour réaliser une différence de pression suffisante de part et d'autre de la membrane pour provoquer la perméation des polluants, le concept n'a pas été véritablement lancé. Plus la sélectivité méthane/COVSi de la membrane est grande, moins il y a de pertes de méthane et plus les consommations énergétiques des compresseurs sont réduites. Le choix de la membrane est donc déterminant dans le coût du procédé. Cette technique épuratoire semble plus adaptée aux applications telles que l'injection dans le réseau, pour lesquelles le biogaz doit de toute façon être comprimé avant valorisation [Ajhar et al., 2010].

Ajhar et al. [2012] ont étudié, dans différentes conditions opératoires, la sélectivité et la perméabilité d'une membrane en PDMS vis-à-vis de L2, L3, L4, D3, D4 et D5 en mélange dans un biogaz synthétique 50 %CH₄/50 % CO₂. L'efficacité d'élimination du L2 est la plus faible (< 40 %) alors que celle des autres composés peut atteindre 70-90 % selon les siloxanes.

Il est important de préciser que les membranes sont sensibles aux particules et aux composés acides potentiellement présents dans le gaz [Arnold, 2009]. Il faut également noter que les membranes (polymères, élastomères) sont généralement fabriquées à partir de silicone (notamment PDMS [Ajhar et Melin, 2006]) et présentent donc potentiellement un risque de relargage de Si (organique).

b. Péroxydation

La peroxydation est une méthode privilégiée dans les STEP (industrielles) où la concentration en COVSi dans les eaux usées est élevée [Ajhar et al., 2010]. Les COVSi peuvent alors être éliminés directement dans les boues avant leur digestion anaérobie. Cette technique convertit les COVSi en COVSi de plus faibles poids moléculaires et en silice (oxydation). De plus, la peroxydation dégrade les substances polymères extracellulaires (sécrétées par les microorganismes) auxquelles se fixent les COVSi, améliorant ainsi leur volatilisation avant digestion.

Cette technique a été étudiée par Appels et al. [2008] sur des boues de STEP enrichies en D4 et D5. Avec un dosage approprié, les trois peroxydants examinés (eau oxygénée en association avec des sels

de fer (péroxydation de fenton), peroxymonosulfate et diméthylidioxirane (DMDO)) assurent une élimination du D4 et du D5 entre 40 % et 50 %. Dans le cas de la peroxydation avec du DMDO, 85 % du D4 a même été éliminé pour un dosage de $660 \text{ mL}_{\text{DMDO}}/\text{kg}_{\text{matière sèche}}$. Bien que les réductions soient significatives, ce traitement n'est pas suffisant et une étape complémentaire d'affinage est nécessaire pour réduire les concentrations en COVSi en dessous des seuils de tolérance des technologies de valorisation.

c. Stripping

Le stripping est une autre méthode pour éliminer les COVSi des boues avant leur digestion. Elle consiste à désorber les COVSi des boues par passage d'un flux gazeux. Des expériences réalisées sur L2 en laboratoire ont montré que l'augmentation de la température (de 37°C à 55°C) et du contenu en eau des boues contribue à un dégazement plus rapide du L2 [Ajhar et al., 2010]. Le stripping, de préférence réalisé entre le chauffage et la digestion des boues, semble techniquement envisageable pour réduire le contenu en COVSi. Les inconvénients de cette technique sont les émissions olfactives et les consommations énergétiques importantes.

d. Procédés biologiques

Les COVSi sont connus pour être stables vis-à-vis des dégradations biologiques ; ainsi, peu d'études concernent l'élimination des COVSi *via* des procédés biologiques.

Des essais en filtre percolateur aérobie sur des COVSi dilués dans l'air à une concentration de $46\text{--}77 \text{ mg}_{\text{D3}}/\text{m}^3$ montrent des abattements de l'ordre de 10 à 20 % pour D3, pour un temps de séjour de 3,5 min [Accettola et al., 2008]. Pour des conditions en entrée de $45 \text{ mg}_{\text{D4}}/\text{m}^3$, jusqu'à 43 % du D4 (seule source de carbone) est éliminé pour un temps de séjour de 19,5 min [Popat et Deshusses, 2008]. L'augmentation de l'efficacité d'élimination en fonction du temps de séjour est quasiment linéaire jusqu'à 19,5 min. Il faut ensuite des temps de séjour beaucoup plus long (30-40 min) pour améliorer légèrement l'efficacité (50-60 %). En conditions aérobies, le D4 est biodégradé et minéralisé en CO_2 .

Dans l'étude de Popat et Deshusses [2008], l'évaluation a également été conduite en filtre percolateur anaérobie dans le but d'appliquer le traitement sur les biogaz. En l'absence d'oxygène, les microorganismes sont capables d'utiliser les nitrates ou les sulfates comme accepteurs d'électrons. L'efficacité observée pour D4 sur une période de 6 mois est de 15 % pour un temps de séjour de 4 min. Les résultats sont relativement similaires à ceux obtenus en filtre percolateur aérobie. En conditions anaérobies, Grümpling et al. [1999] ont constaté une dégradation de seulement 3 % du D4 par des microorganismes issus de boues de STEP après 100 jours d'incubation.

Ces performances décevantes s'expliquent d'une part par la mauvaise biodégradation du D4 par les microorganismes, et d'autre part par sa faible solubilité dans l'eau et son grand coefficient de partage (faible transfert de masse de la phase gazeuse vers la phase liquide) réduisant sa disponibilité pour les microorganismes dans la phase aqueuse [Popat et Deshusses, 2008].

Des tests ont alors été effectués avec une seconde phase liquide (organique) non miscible dans l'eau, biocompatible et non biodégradable qui présente plus d'affinité avec le polluant [Popat et Deshusses, 2008]. Cependant, même si le transfert de masse et la capacité d'absorption dans le solvant sont améliorés, aucune modification notable des performances n'est constatée. Le processus est donc limité par la vitesse de la réaction biologique. Le D4 n'étant pas un composé naturellement présent dans l'environnement, les microorganismes effectivement capables de le biodégrader doivent adapter leur métabolisme pour l'utiliser comme source primaire de carbone et d'énergie. Dans ce contexte, l'utilisation de boues provenant d'industries productrices de COVSi pourrait aider à obtenir des cultures plus efficaces, les microorganismes présents ayant déjà évolué. Globalement,

ces études montrent que le traitement biologique du D4 et, *a fortiori*, des autres COVSi, est possible mais présente de nombreux challenges.

II.5. Elimination des halogénés et autres composés organiques volatils

Il n'existe pas de technique spécifique pour l'élimination des composés organiques volatils (COV). Dans le cadre d'études relatives à l'enrichissement (« *upgrading* ») du biogaz, quelques données sur l'élimination simultanée des COV sont mentionnées.

Dans ce paragraphe, une attention particulière est portée aux composés halogénés en raison des dégradations qu'ils engendrent sur les piles à combustibles, et notamment aux composés chlorés, identifiés comme majoritaires (cf. I.3.2c).

II.5.1. Traitements couplés à l'élimination du CO₂ (enrichissement)

Parmi les méthodes d'enrichissement, on retrouve :

- les procédés cryogéniques,
- l'absorption physique et chimique,
- l'adsorption (PSA),
- les techniques de séparation membranaire.

Ces techniques ne sont pas abordées en détail ici puisque l'élimination du CO₂ n'est pas recherchée dans le cadre de cette étude.

Le procédé PSA, le plus souvent sur CA ou tamis moléculaires, a été initialement élaboré pour l'élimination du CO₂ mais élimine également une partie des composés traces tels que les COV.

Concernant l'absorption, il s'agit une nouvelle fois de sélectionner un solvant adapté dans lequel les COV à éliminer sont plus solubles que le méthane. Les références mentionnent principalement l'élimination du CO₂. On trouve la technique d'épuration par lavage à l'eau sous pression, par absorption dans un solvant (polyéthylène glycol, Selexsol® et Genosorb® notamment) et par absorption chimique (amines).

II.5.2. Quelques résultats et solutions commerciales

a. Refroidissement

Suite à un refroidissement de biogaz de STEP et d'ISDND à un point de rosée de 5°C, la concentration globale en COV faiblement volatils a diminué de 20-25 % [Schweigkofler et Niessner, 2001].

b. Adsorption

Verdesis propose un système d'adsorption/désorption breveté, Swop, dédié à l'élimination des COV pour une teneur supérieure à 1000 mg_{COV}/m³. Des billes carbonées, régénérées *in situ*, sont utilisées comme adsorbant. Ce système permet un premier abattement des COV de 50 % avant un traitement d'affinage. Ce dernier peut être réalisé grâce à la solution multicouches de Verdesis (cf. II.6), qui utilise notamment des CA pour l'élimination des COV les plus grossiers [Verdesis].

Le taux de charge moyen des CA annoncé pour les COV (tous types confondus, c'est-à-dire incluant composés halogénés et COVSi) est de 200 mg_{COV}/g_{CA} [Chottier, 2011].

Le Cloirec [2003] fait référence à des capacités d'adsorption d'un filtre de CA microporeux en grain de 5 à 7 % en masse (soit 50 à 70 mg/g_{CA}) pour le traitement d'un air (5500-7500 m³/h) chargé en solvant chloré à hauteur de 3000 mg/m³ (soit 100 fois plus concentré que les biogaz). Le cycle d'adsorption dure deux heures ; il faut ensuite compter une heure pour la régénération à la vapeur (pression relative de 0,5 bar, débit de vapeur de 1300 kg_{vapeur}/h à raison de 3,7 à 5,2 kg_{vapeur}/kg_{solvant_récupéré}) et une heure de plus pour le refroidissement et le séchage des CA.

En amont de leur pile à combustible de type PEMFC, Spiegel et Preston [2003a] utilisent des CA imprégnés de KOH pour éliminer H_2S en présence de 0,1 à 0,5 % d'oxygène ajouté dans le flux de biogaz. Cette technique permet d'atteindre un taux d'élimination du composé cible supérieur à 99 %, mais également une élimination de 90 % des composés halogénés.

Des analyses sur un biogaz d'ISDND à Turin ont mis en évidence une concentration en chlore total comprise entre 17,4 et 32 mg_{Cl}/Nm^3 [Hernández et al., 2011]. Des essais d'adsorption (avec 0,1 g d'adsorbant et un débit de gaz de 200 NmL/min) ont été réalisés sur un biogaz synthétique (matrice $CH_4/CO_2/N_2$) contenant 9 molécules chlorées, avec au total 119 mg_{Cl}/Nm^3 (soit quatre fois plus que sur le site de Turin). Les deux CA étudiés (Norit 1540W et Norit RB4W) présentent un taux de charge en chlore total à la percée de 87,2 et 91,0 mg_{Cl}/g_{CA} respectivement. Toutefois, ces deux CA n'ont pas la même affinité envers chaque composé chloré. Ceci peut s'expliquer par les différences de masse molaire, de degré d'insaturation, de polarité et de symétrie des molécules traitées. Globalement, une meilleure adsorption des composés chlorés de masse molaire élevée est observée. Les deux composés les plus légers (chlorométhane et chloroéthane) percent immédiatement. De plus, une adsorption compétitive est constatée avec les hydrocarbures lourds en particulier, confirmant la faible sélectivité des CA. Finalement, les objectifs de réduction de la teneur en halogénés à 0,1 ppmv en vue d'une valorisation énergétique en pile à combustible de type MCFC ne sont pas atteints.

Il est également intéressant de noter que dans l'expérience de Matsui et Imamura [2010] sur biogaz de STEP (Tableau 11), aucun COV autre que des COVSi n'est analysé dans le biogaz de sortie, alors que certains sont détectés dans le biogaz brut d'entrée. Pendant la durée de l'expérimentation, la totalité des autres COV est adsorbée par les CA.

Micoli et al. [2013] ont étudié l'efficacité de plusieurs CA et zéolithes 13X pour l'épuration jusqu'à 1 ppmv (seuil de tolérance d'une MCFC) d'un gaz synthétique contenant 100 ppmv d'HCl en matrice N_2 à 40°C. Le CA imprégné de Na_2CO_3 présente le meilleur taux de charge à la percée : 0,33 $mmol_{HCl}/g$ (soit 12,0 mg_{HCl}/g) contre 0,1 $mmol_{HCl}/g$ pour le CA avant imprégnation. Les zéolithes 13X modifiées par l'ajout de zinc ou de cuivre dans leur structure (par imprégnation ou échange d'ions) sont plus efficaces que celles non modifiées. La plus performante (ajout de zinc par échange d'ions) adsorbe 0,23 $mmol_{HCl}/g$ (soit 8,4 mg_{HCl}/g) à la percée, contre 0,06 $mmol_{HCl}/g$ pour la zéolithe non modifiée.

c. Absorption

Dans l'article de Rasi et al. [2008], même s'il s'agit d'une étude dédiée à l'élimination du CO_2 pour la production de biométhane, des performances chiffrées sont indiquées quant à l'élimination des COV et en particulier des halogénés par lavage à l'eau (10 L_{eau}/min à 10°C) sous pression (30 bar) à contre-courant. Pour un débit de biogaz d'ISDND de 100 L_{biogaz}/min contenant environ 3 $mg_{halogénés}/m^3$ (entre 1,7 et 4,6 $mg_{halogénés}/m^3$), 96 ± 4 % des composés halogénés sont éliminés. Ainsi, ce procédé est concluant pour l'élimination des composés halogénés ; il permet notamment de respecter la limite de 1 mg_{Cl}/m^3 nécessaire à l'utilisation en carburant pour véhicule [Rasi et al., 2008].

En revanche, le procédé est mal adapté à l'épuration des COV totaux : la plupart ne sont pas éliminés lors du traitement.

Précisons néanmoins que la pression utilisée (30 bar) est largement supérieure à celles couramment rencontrées dans les procédés de lavage à l'eau sous pression (10-15 bar environ). D'après la loi de Henry, si la pression diminue, l'efficacité de l'absorption est également réduite. De plus, la concentration en composés halogénés dans le biogaz brut étudié est faible comparée à celle rencontrée dans d'autres études [Shin et al., 2002].

II.6. Elimination simultanée des composés traces du biogaz

En général, il ne s'agit pas d'épurer un composé trace en particulier, mais l'ensemble des espèces préjudiciables à la valorisation du biogaz envisagée. Une association de traitements est souvent nécessaire pour obtenir la qualité de biogaz souhaitée.

De Arespach et al. [2014b] ont ainsi procédé au traitement poussé d'un biogaz de STEP pour l'alimentation d'une SOFC. L'unité d'épuration est composée d'une première étape de désulfuration préalable dans un filtre percolateur, suivie d'un traitement d'affinage en trois étapes : adsorption sur des éponges ferrugineuses régénérables pour éliminer H_2S jusqu'à 1 ppmv, déshumidification par refroidissement du biogaz à un point de rosée de 3-5°C, adsorption sur CA pour éliminer les composés traces restant (siloxanes, aromatiques). Pour les deux étapes d'adsorption, deux cuves sont installées en série afin d'améliorer le taux de charge des adsorbants, d'assurer une épuration continue lors du changement ou de la régénération de la charge d'adsorbant, et de maintenir une teneur en polluants (en H_2S notamment) compatible avec les seuils de tolérance de la SOFC. Un abattement d' H_2S de 69 % en moyenne a été mesuré pour le traitement biologique. Une efficacité d'élimination d' H_2S de 99 % a été obtenue avec les éponges ferrugineuses (capacité d'adsorption de 210 mg $_{H_2S}$ /g). L'étape de déshumidification permet d'abattre la concentration en siloxanes de 5-15 %. La capacité d'adsorption du CA est d'environ 2 mg $_{Si}/g_{CA}$ (D4 et D5 étant les siloxanes majoritaires) et permet de produire un biogaz contenant moins de 1 mg $_{Si}/Nm^3$. D'un point de vue financier, l'analyse économique met en avant que cette configuration en cascade permet de diviser le coût du traitement par trois par rapport à un traitement direct du biogaz brut par adsorption.

Au niveau industriel, plusieurs entreprises proposent des systèmes de traitement associant différentes opérations unitaires afin de produire un biogaz de qualité compatible avec les unités de valorisation. Le plus souvent, ces solutions commerciales associent plusieurs étapes d'adsorption sur des matériaux adsorbants différents.

Ainsi, la solution d'adsorption multicouches de Verdesis est composée d'au moins une colonne remplie de 3 couches d'adsorbants [Verdesis] :

- une de CA pour filtrer les COV grossiers,
- une de CA imprégné de KOH pour éliminer H_2S ,
- une de graphite (tamis moléculaire) pour éliminer les siloxanes.

Le système est souvent constitué de plusieurs colonnes en série afin d'assurer la saturation complète des adsorbants avant remplacement, ce qui permet ainsi l'amélioration des taux de charge (36 % en masse avec 3 colonnes en série contre 18 % avec une colonne seule) et la réduction des coûts de traitement.

Verdesis annonce des concentrations après traitement inférieures à 1 mg/m³ pour H_2S et inférieures à 5 µg/m³ pour chacun des COVSi : L2, L3, L4, L5, D3, D4, D5, TMS et TMSol. D'après le fournisseur, le coût de traitement en vue d'une valorisation moteur est inférieur à 7 €/MWh. Notons que le dispositif doit être précédé d'un système de séchage du biogaz.

D'autres solutions existent, également basées sur le principe de l'adsorption multicouches, visant toutes à allonger la durée de vie des adsorbants et à améliorer l'efficacité du traitement. Dans sa revue, Arnold [2009] recense notamment :

- le « filtre double couches », proposé par Osaka Gas Ltd, constitué d'une couche de CA, suivie d'une seconde couche à base de CA imprégnés (préparés par chauffage dans de l'acide sulfurique ou du chlorure de zinc) agissant en finition. L'hypothèse est que la majorité des composés est éliminée par le premier filtre, assurant une charge la plus faible possible en entrée du second filtre plus onéreux. La régénération est réalisée sous vide.
- le brevet similaire déposé par Hamaguchi et al. [2005] (Japon) garantissant un biogaz épuré valorisable en pile à combustible.

- le système de Toshiba International Fuel Cells Corp., qui utilise une première cuve de CA permettant d'éliminer la majorité des COV et siloxanes, et une seconde cuve contenant trois couches différentes de CA imprégnés permettant d'éliminer respectivement H_2S , NH_3 et les composés chlorés.
- la solution d'Applied Filter Technology qui ne joue que sur la taille des pores des adsorbants. Les adsorbants sont choisis en fonction de la nature et de la taille des molécules polluantes. Les composés les plus petits sont retenus dans les couches inférieures du lit filtrant. Les plus grosses molécules sont éliminées dans la couche supérieure du filtre, possédant des tailles de pores plus grandes. Le filtre se comporte donc à la fois comme un adsorbant et comme un tamis moléculaire. Le traitement est amélioré par la diminution de la vitesse du gaz autour de 0,02 à 0,14 m/s, soit 5 à 10 fois moins que les vitesses classiquement utilisées lors de l'adsorption sur CA. Les adsorbants sont régénérés par soufflage d'air chaud.

II.7. Synthèse

L'état de l'art des techniques de traitement des biogaz a montré que divers procédés sont envisageables pour l'élimination des composés traces préjudiciables à la valorisation énergétique. Le Tableau 12 dresse une synthèse des principales solutions.

Aujourd'hui, pour l'épuration des biogaz, l'adsorption semble être identifiée comme la technologie « classique ». Les CA, imprégnés ou non, sont majoritairement utilisés industriellement, mais d'autres types d'adsorbants montrent des propriétés intéressantes. Les performances épuratoires des adsorbants dépendent considérablement de leur nature et de la complexité de la matrice. Etant donné que la plupart des adsorbants sont peu sélectifs, l'élimination des composés cibles doit être considérée dans un contexte global d'épuration du biogaz. La recherche s'oriente vers le développement de systèmes régénératifs et plus sélectifs afin de réduire le coût de renouvellement des adsorbants.

L'absorption est également une technique développée, principalement pour l'élimination d' H_2S . Toutefois, des résultats prometteurs ont été obtenus pour les COVSi et les halogénés.

Les traitements biologiques sont une solution pertinente pour réaliser un premier abattement d' H_2S à coût réduit. Pour les COVSi, les filtres biologiques ont donné des résultats encourageants, mais nécessitent des micro-organismes plus efficaces. De plus, la limitation du transfert de masse due à l'hydrophobie des siloxanes doit être résolue.

Tableau 12 : Tableau récapitulatif des traitements épuratoires possibles

| Techniques | Média | Composés cibles | Avantages | Inconvénients |
|---------------------|---|--|--|--|
| Absorption physique | Eau sous pression | H ₂ S, COVSi, halogénés + CO ₂ , NH ₃ et COV (polaires) | Pas de produits chimiques Peu de consommables | Efficacité pour COVSi peu polaires controversée Coût de fonctionnement élevé (pression) Pertes CH ₄ possibles Elimination CO ₂ * |
| | Solvants : Tétradécane, hydrocarbure liquide | COVSi | Bonne efficacité dans certains cas | Sélectivité des solvants Gestion des effluents liquides |
| Absorption chimique | Solution aqueuse contenant cations métalliques | H ₂ S | Régénération possible par oxydation | Environnement réactif agressif Coût important : non viable à petite échelle |
| | Solutions basiques : NaOH, KOH | H ₂ S | | Formation de carbonates (e.g. Na ₂ CO ₃) en présence de CO ₂ |
| | Amines | H ₂ S, CO ₂ | | Forte consommation d'énergie pour régénération Elimination CO ₂ * |
| | Solution acide concentrée : H ₂ SO ₄ > 48 %m HNO ₃ > 65 %m | COVSi | Bonne efficacité | Absorption à haute température (60°C) Traces possibles d'H ₂ SO ₄ ou d'HNO ₃ dans le biogaz (stripping) Utilisation d'acides concentrés |
| | Sels de fer : FeCl ₃ , FeCl ₂ | H ₂ S | Intéressant pour STEP traitant phosphore | Coût élevé des réactifs Applicable seulement en digesteur : injection directe dans le substrat |

| Techniques | Média | Composés cibles | Avantages | Inconvénients |
|---------------------|---|---|---|--|
| Adsorption physique | CA | H ₂ S, COVSi et halogénés (COV en général) | Régénération possible par augmentation température | Faible sélectivité → adsorption compétitive (avec H ₂ O en particulier) |
| | Tamis moléculaires : zéolithes et tamis moléculaires carbonés | H ₂ S, COVSi et halogénés (COV en général) | | Adsorption compétitive (avec H ₂ O en particulier) Régénération incomplète |
| | Gel de silice | COVSi, H ₂ O | Meilleure efficacité épuratoire que CA dans certains cas | Adsorption compétitive (avec H ₂ O en particulier) Régénération controversée |
| | Alumine | COVSi | | Adsorption compétitive (avec H ₂ O en particulier) |
| | Résines | COVSi | | Adsorption compétitive (avec H ₂ O en particulier) |
| Adsorption chimique | CA imprégnés de bases : KOH, KI, NaOH | H ₂ S | Adsorption sélective d'H ₂ S | Coût plus élevé que CA Régénération impossible |
| | CA imprégnés de sels de cuivre ou de chrome | COVSi | Bonne efficacité | Gestion des charbons usagés |
| | Oxydes ou hydroxydes métalliques : Fe, Zn, Mn | H ₂ S | Régénération en continu possible par insufflation d'air Effets significatifs constatés sur les COVSi | Régénération par oxydation limitée et très exothermique Ajout O ₂ dans biogaz si régénération en continu |

| Techniques | Média | Composés cibles | Avantages | Inconvénients |
|------------------------|---|---|---|---|
| Séparation membranaire | Membrane polymère, élastomère à base de silicone (PDMS) | H ₂ S et CO ₂ : objectif biométhane COVSi : potentiellement applicable | Procédé sec Pas de produits chimiques Peu de maintenance | Haute pression : 20 bar Elimination des autres impuretés nécessaire au préalable Pertes CH ₄ possibles Elimination CO ₂ * Risque relargage Si organique si membrane en silicone |
| Refroidissement | A 4°C | H ₂ O | Elimination partielle de quelques COV polaires | Déshumidification non totale |
| | A basse température : entre -25 et -70°C | COV (dont COVSi) | Très efficace à basse température | Coûts très élevés |
| Procédés biologiques | Bactéries phototrophes | H ₂ S | Croissance en conditions anaérobies Aucun réactif Coûts faibles Peu de déchets | Source de lumière nécessaire Faible adaptabilité (variations concentration) Vidange et rinçage réguliers |
| | Bactéries chimiotrophes | H ₂ S | Aucun réactif Coûts faibles Peu de déchets | Condition aérobie → ajout O ₂ Faible adaptabilité (variations concentration) Vidange et rinçage réguliers |

* L'élimination du CO₂ n'est pas nécessaire dans cette étude.

%m : pourcentage massique

Tableau 12 : Tableau récapitulatif des traitements épuratoires possibles

III. Bilan et orientation des travaux

III.1. Synthèse de l'étude bibliographique

Le biogaz, issu de la digestion anaérobie de la matière organique, est une source d'énergie renouvelable à fort potentiel énergétique et environnemental. Grâce à son contenu en méthane, le biogaz peut être valorisé pour produire de la chaleur, de l'électricité ou comme substitut au gaz naturel. Cependant, le biogaz contient divers types de composés traces, en concentrations variables, dommageables pour les unités de valorisation. Trois familles de polluants particulièrement préjudiciables pour les piles à combustible, objets de cette étude, ont été identifiées : les composés soufrés, siliciés et chlorés.

Il existe un grand nombre de solutions de traitement envisageables pour éliminer ces composés cibles (Tableau 12). Toutefois, elles sont plus ou moins difficiles à mettre en œuvre, y compris sur le terrain, pour des raisons de sécurité, de coûts d'investissement et/ou d'opération et n'offrent pas les mêmes performances en fonction des conditions opératoires (pression et température notamment) et de la nature du gaz à traiter (espèces en présence, concentration, humidité).

Il semble donc impossible d'avoir un procédé unique permettant d'éliminer quantitativement tous les composés cibles afin d'obtenir des concentrations compatibles avec les seuils de tolérance de l'unité de valorisation. Le traitement doit donc être adapté en fonction du biogaz à traiter.

III.2. Choix de la filière de traitement

Etant donnés les niveaux de concentration dans les biogaz pour chacune des familles considérées dans le cadre de cette étude, il paraît judicieux de scinder le traitement épuratoire en plusieurs étapes pour garantir son efficacité (Figure 13).

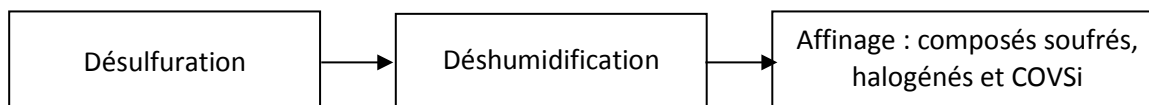


Figure 13 : Schéma de la filière de traitement envisagée

Au vu des teneurs élevées en H_2S , la désulfuration du biogaz constitue la première phase de traitement. Elle peut être mise en œuvre soit par adsorption sur des charbons actifs imprégnés ou des oxydes métalliques, soit par absorption dans un solvant contenant des cations métalliques. Le recours à un procédé biologique est également envisageable.

Le biogaz subit ensuite un traitement d'affinage visant à éliminer les composés soufrés restant et les autres composés traces cibles. **Dans le cadre des présents travaux, l'adsorption a été retenue** pour cette étape car elle permet de garantir un niveau de pureté élevé quel que soit le polluant. De plus, elle est flexible aux variations des teneurs en polluants en entrée de traitement.

Une étape de déshumidification peut être ajoutée avant le traitement d'affinage si nécessaire.

La désulfuration préalable (prétraitement) étant bien documentée et relativement bien maîtrisée, **la suite de cette étude se focalise uniquement sur le traitement d'affinage de la filière proposée**. Son enjeu est fort puisque les composés traces identifiés s'avèrent être l'un des obstacles majeurs au bon fonctionnement d'une pile à combustible de type SOFC alimentée par du biogaz. L'obtention d'un biogaz de qualité compatible avec les faibles seuils de tolérance du reformeur et de la SOFC est une des clefs de la réussite de ce couplage.

III.3. Verrous scientifiques et techniques de l'étude

L'objectif général et opérationnel de ce projet est de proposer et dimensionner un système de traitement minimal capable de fournir un biogaz de qualité compatible avec les seuils de tolérance

du reformeur et de la pile SOFC étudiés par nos partenaires du projet ANR. Par minimal est entendu efficace au moindre coût. Ainsi, ce travail à caractère fortement expérimental s'appuie sur des essais au laboratoire associés à une validation sur le terrain.

Dans ce contexte applicatif, plusieurs verrous scientifiques et techniques sont soulevés, auxquels nous tâcherons d'apporter des éléments de réponse.

- Est-il possible d'atteindre les seuils de tolérance du reformeur et de la SOFC ? Quels adsorbants permettent de les garantir ? (Chapitre 3)
- Quels paramètres influencent la qualité d'un traitement par adsorption donné ? Pourquoi ? Dans quelles mesures, proportions ? Quels sont les paramètres prépondérants ? (Chapitre 3)
- Quels mécanismes sont en jeu dans les processus d'adsorption pour un couple adsorbat/adsorbant donné ? (Chapitre 4)
- Quelles informations peuvent être apportées par la modélisation ? Peut-elle être utilisée pour prédire les performances épuratoires ? (Chapitre 5)
- Comment dimensionner un traitement adapté ? Est-il possible de proposer des « règles de dimensionnement » ? (Chapitre 6)
- La filière de valorisation envisagée (traitement du biogaz → reformeur → SOFC) est-elle viable techniquement et économiquement ? Quel est son impact environnemental ? Quelle est la part (en termes d'impact économique et environnemental) du traitement dans l'ensemble de la filière ? (Chapitre 6)

Chapitre 2 : Démarche expérimentale – Matériels et méthodes

| | | |
|--------|--|-----|
| I. | Choix des polluants cibles | 93 |
| I.1. | Nature des polluants | 93 |
| I.2. | Concentrations en polluants | 94 |
| II. | Choix et caractérisation des adsorbants | 94 |
| II.1. | Analyse élémentaire..... | 95 |
| II.2. | Contenu en soufre..... | 96 |
| II.3. | Surface spécifique et porosité..... | 96 |
| II.4. | pH du lixiviat..... | 97 |
| II.5. | Taux d'humidité et taux de cendre | 98 |
| III. | Dispositif expérimental | 98 |
| III.1. | Mélangeur-diluteur : production d'un gaz synthétique pollué..... | 99 |
| III.2. | Colonne d'adsorption..... | 100 |
| III.3. | Analyse chromatographique en phase gazeuse..... | 100 |

L'étude proposée est essentiellement expérimentale et principalement fondée sur des essais d'adsorption à l'échelle du laboratoire. La démarche expérimentale suivie est ici présentée.

Dans ce chapitre, le choix des polluants cibles est justifié, les matériaux adsorbants sont choisis et en partie caractérisés ; enfin, le dispositif expérimental, destiné à la préparation des gaz synthétiques, à leur épuration et à leur analyse, est présenté.

I. Choix des polluants cibles

I.1. Nature des polluants

L'état de l'art concernant la caractérisation des biogaz a permis de recenser trois familles de polluants particulièrement préjudiciables pour une valorisation en SOFC : les composés soufrés, les composés organiques volatils du silicium (COVSi) et les composés chlorés. Pour les tests au laboratoire, une molécule cible représentative de chaque famille a été sélectionnée : le sulfure d'hydrogène (H_2S – composé soufré), l'octaméthylcyclotétrasiloxane appelé D4 ($\text{C}_8\text{H}_{24}\text{O}_4\text{Si}_4$ – COVSi) et le cis-1,2-dichloroéthène ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ – composé chloré). Ces molécules ont été choisies pour leur forte occurrence et concentration dans les biogaz de STEP et d'ISDND (données internes au CIRSEE et bibliographie). Les caractéristiques principales de chacune des molécules étudiées sont données dans le Tableau 13.

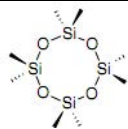
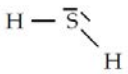
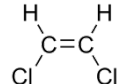
| Composé | Formule chimique | M (g/mol) | T _{ébul} (°C) | T _{fusion} (°C) | Densité (liquide) | Conversion ppmv → mg/Nm ³ | Représentation moléculaire |
|------------------------|---|--|------------------------|--------------------------|---|--------------------------------------|---|
| D4 | C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄ | 296,62 | 175 | 17 | 0,955 (à 25°C) | 1 → 13,24 |  |
| Sulfure d'hydrogène | H ₂ S | 34,08 | - 60 | - 85,5 pt triple | - | 1 → 1,52 |  |
| Cis-1,2-dichloroéthène | C ₂ H ₂ Cl ₂ | 96,95 | 60 | - 81 | 1,29 (à 20°C) | 1 → 4,33 |  |
| M : masse molaire | | T _{ébul} : température d'ébullition | | | T _{fusion} : température de fusion | | |

Tableau 13 : Caractéristiques des molécules cibles

I.2. Concentrations en polluants

L'objectif est d'étudier le comportement des polluants à des concentrations caractéristiques des biogaz réels. **Ainsi, les concentrations retenues pour D4 et C₂H₂Cl₂ sont respectivement de 30 ppmv (397 mg_{D4}/Nm³) et 9 ppmv (43 mg_{C₂H₂Cl₂}/Nm³),** représentatives des teneurs maximales de l'ensemble des composés de la famille. Cette étude étant dédiée au traitement d'affinage par adsorption, la concentration en H₂S est considérée après un premier abattement lors d'une étape de désulfuration préalable (Figure 13). Ainsi, pour le **traitement d'affinage**, les essais ont été menés avec une **teneur en H₂S de 80 ppmv (122 mg_{H₂S}/Nm³)**, **simulant un gaz partiellement désulfuré**.

L'étude du C₂H₂Cl₂ n'a pas été réalisée au LGCI, mais seulement au CRIGEN ; par conséquent, les résultats principaux seront donnés mais ne seront pas détaillés dans ce manuscrit.

Pour des raisons pratiques et de sécurité, la totalité des essais a été réalisée avec une **matrice azote**. Au CRIGEN, la plupart des tests ont été menés en matrice 60 % CH₄/40 % CO₂ (biogaz synthétique) afin de se rapprocher des conditions réelles.

II. Choix et caractérisation des adsorbants

Quatre adsorbants du commerce ont été sélectionnés (Figure 14) pour l'étude au laboratoire, afin de choisir celui (ceux) le(s) plus efficace(s) pour une application en SOFC. **Différentes natures d'adsorbants ont été privilégiées :**

- **Un charbon actif imprégné (CAI)** extrudé à base de houille bitumineuse, dont l'imprégnant n'est pas communiqué, *a priori* dédié à la désulfuration, en pellets de taille 3 × 7 mm. Il est non régénérable. Il a été retenu suite à des essais concluants d'adsorption d'H₂S sur biogaz d'ISDND [Chottier, 2011].
- **Un charbon actif (CA)** à base de noix de coco, activé thermiquement à la vapeur, en grains de taille 2,36–4,75 mm, présentant les meilleures performances d'adsorption d'H₂S (hors CAI) sur biogaz d'ISDND parmi 5 testés [Chottier, 2011]. *A priori*, la régénération est possible par réactivation thermique (> 800°C) dans une des installations du fournisseur.
- **Une zéolithe (Z)** 13X, en billes de taille 1,6–2,5 mm, donnant de très bons résultats pour l'épuration du tétrahydrothiophène (composé soufré) lors d'une étude antérieure du CRIGEN.
- **Un gel de silice (GS)** (Chameleon® avec indicateur d'humidité, VWR BDH Prolabo), en grains de taille 1–3 mm.



Figure 14 : Photographie des 4 adsorbants étudiés

Les caractéristiques des adsorbants données par les fournisseurs sont consignées dans le Tableau 14.

| Adsorbant | Masse volumique (kg/m ³) | Forme & taille (mm) | Applications |
|-----------|--------------------------------------|---------------------|--|
| CAI | 600 | Pellet 3 × 7 | Abattement H ₂ S, mercaptans (thiols), composés organiques soufrés (thioéthers) notamment dans les biogaz |
| CA | 510 | Grain 2,36-4,75 | Traitement poussé des COV, dont siloxanes des biogaz |
| Z | 690 | Bille 1,6-2,5 | Elimination mercaptans |
| GS | - | Grain 1-3 | Séchage (H ₂ O) |

Tableau 14 : Caractéristiques des adsorbants

Des analyses supplémentaires concernant notamment la composition, la surface spécifique, la porosité et le pH du lixiviat des adsorbants ont été réalisées (II.1 à II.5).

II.1. Analyse élémentaire

La composition chimique élémentaire est définie par la nature et la proportion des éléments chimiques contenus dans le matériau. Différentes techniques existent pour préparer les échantillons en vue de l'analyse de leur contenu en éléments inorganiques, telles que la fusion alcaline, la mise en solution par attaques acides ou la digestion par micro-ondes. L'ensemble de ces techniques vise à mettre en solution la totalité du matériau ou des éléments spécifiques à doser.

Des échantillons d'adsorbants préalablement broyés (< 1 mm) ont été expédiés au SARM (laboratoire CNRS, Nancy) pour une analyse élémentaire par ICP-OES (couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie optique). Après microbroyage (< 80 µm), les échantillons subissent une fusion au LiBO₂ puis une mise en solution acide avant d'être analysés. Les éléments majeurs recherchés sont : le silicium, l'aluminium, le fer, le manganèse, le magnésium, le calcium, le sodium, le potassium, le titane et le phosphore. Les résultats en pourcentage massique sont donnés sous forme oxydée¹ (Tableau 15).

La perte au feu (PF) suite à une calcination à 1000°C est également fournie (Tableau 15). Elle correspond principalement à l'eau libre et liée, à la matière organique et aux carbonates.

¹ Pour connaître la teneur massique en élément A, il suffit de multiplier la valeur donnée sous forme oxydée (A_xO_y) par x fois la masse molaire de l'élément A (M_A) et de diviser par la masse molaire de l'oxyde (M_{A_xO_y}). Par exemple, pour le GS : %Si = 85,26 × M_{Si} / M_{SiO₂} = 39,85 %.

| Adsorbant | Composition (% massique) | | | | | | | | | | | |
|-----------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------|-------------------|------------------|------------------|-------------------------------|-------|--------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MnO | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ | P ₂ O ₅ | PF | Total |
| CAI | 2,45 | 1,37 | 1,57 | 0,01 | 0,53 | 1,28 | 3,29 | 0,52 | 0,07 | < LD | 89,00 | 100,08 |
| GS | 85,26 | 0,10 | 0,81 | 0,00 | < LD | < LD | 0,08 | < LD | 0,05 | < LD | 12,31 | 98,60 |
| Z | 45,60 | 25,74 | 1,03 | 0,01 | 1,26 | 0,65 | 13,67 | 0,31 | 0,13 | 0,06 | 11,01 | 99,48 |

PF : Perte au feu effectuée à 1000°C

< LD : inférieur à la limite de détermination

Les limites de détermination et incertitudes sont données dans le Tableau 52 en Annexe 1.

Tableau 15 : Résultats des analyses élémentaires du CAI, du GS et de Z

Le CA étant principalement composé de matière organique, son analyse élémentaire par ICP-OES n'a pas été réalisée. Le CAI est également majoritairement organique (PF = 89,00 % en masse), mais l'analyse élémentaire visait à identifier la nature de la phase minérale qui compose l'imprégnant. Le CAI étant dédié à l'élimination d'H₂S, il est probablement imprégné d'une base ; la composition élémentaire suggère NaOH ou KOH comme imprégnant.

Le silicium, constituant majoritaire du GS, représente 40 % en masse du GS vierge, le reste étant principalement de l'oxygène et des éléments de la perte au feu.

La zéolithe étudiée est composée d'environ 21 % de silicium, 14 % d'aluminium et 10 % de sodium en masse, le complément étant principalement de l'oxygène et des éléments de la perte au feu. Le ratio molaire Si/Al calculé à partir de ces analyses vaut 1,4 ; les données fournisseur indiquent 1,25. Les éléments majeurs et leur proportion confirment qu'il s'agit d'un aluminosilicate de type Faujasite-NaX (ratio Si/Al compris entre 1 et 1,5 [Ruthven, 1984]). Le ratio Si/Al est inférieur à 8-10, ce qui révèle le caractère hydrophile de cette Z (cas de la plupart des Z naturelles) [Ruthven, 1984].

- Objectif : Connaître la composition des adsorbants afin de pouvoir envisager de potentielles interactions chimiques (réactions, catalyse, liaisons) entre polluant et adsorbant.

II.2. Contenu en soufre

Le contenu total en soufre (S total) des adsorbants vierges et après adsorption d'H₂S a été déterminé par le SARM (Nancy) en utilisant un analyseur carbone-soufre. Le principe consiste en l'analyse des constituants principaux de la perte au feu : une combustion totale de l'échantillon microbroyé est réalisée sous flux d'oxygène dans un four à induction. Le soufre est ainsi oxydé en dioxyde de soufre et quantifié par spectrométrie infrarouge. La limite de détermination est de l'ordre de 0,01 % en masse.

- Objectif : Déterminer la quantité de soufre adsorbée lors des essais d'adsorption et la comparer avec celle évaluée à partir des analyses chromatographiques en ligne (cf. III.3).

II.3. Surface spécifique et porosité

Les mesures de surface spécifique et de porosité ont été réalisées par l'IRCELYON (Lyon) par adsorption d'azote à 77 K à l'aide d'un appareil volumétrique ASAP 2010. L'augmentation progressive de la pression de N₂, jusqu'à la pression de vapeur saturante, suivie d'une désorption, permet d'obtenir l'isotherme complet. Les échantillons ont préalablement été désorbés sous vide à 300°C. La surface spécifique ainsi que la porosité des adsorbants ont été déterminées avant et après adsorption de polluant.

Les caractéristiques texturales des adsorbants vierges sont données dans le Tableau 16. Malgré le recouvrement de la surface par un imprégnant, le CAI possède les plus grandes surface BET (1120 m²/g) et microporosité (0,54 cm³/g). Le CA présente une surface BET (930 m²/g) intermédiaire entre celle du CAI et celles du GS (690 m²/g) et de la Z (700 m²/g) ; son volume microporeux

(0,38 cm³/g) est identique à celui du GS (0,39 cm³/g). La Z offre le plus faible volume microporeux (0,26 cm³/g). Notons que la surface BET mesurée pour le CA est inférieure à celle donnée par le fournisseur (1100 m²/g).

La distribution de la taille des pores a été déterminée par deux méthodes classiques : la méthode Horvath-Kawazoe (HK) qui permet de caractériser la distribution microporeuse, et la théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional theory*, DFT) qui permet de caractériser les distributions micro- et mésoporeuses. La zéolithe est le seul adsorbant à avoir une répartition fine de la taille des pores, avec un pic de porosité centré à 9,3 Å (HK) – 9,5 Å (DFT). Les autres adsorbants ont une distribution de pores plus large, dans la gamme des micro- et mésopores. Ces résultats sont en accord avec les ordres de grandeur donnés par Sun et Meunier [2003].

| Adsorbant | Surface BET (m ² /g) | Volume microporeux (cm ³ /g) | Diamètre modal des pores (Å) | |
|-----------|------------------------------------|--|------------------------------|------------|
| | | | HK | DFT |
| CA | 930 1100 (fournisseur) | 0,38 | 6,2 | 6-30 |
| GS | 690 | 0,39 | 5,1 | 8 et 13-50 |
| Z | 700 | 0,26 | 9,3 | 9,5 |
| | | | 7,4 (fournisseur) | |
| CAI | 1120 | 0,54 | 7,5 | 6-35 |

Tableau 16 : Surface spécifique et porosité des différents adsorbants vierges étudiés

- Objectif : Evaluer le rôle éventuel des caractéristiques texturales (surface spécifique et porosité) dans les performances d'adsorption observées.

II.4. pH du lixiviat

Le pH du lixiviat des adsorbants a été déterminé suivant la norme européenne EN 12457-2 relative aux tests de lixiviation pour la caractérisation des déchets granulaires (< 4 mm) [CEN, 2002]. Le ratio liquide sur solide (L/S) est fixé à 10 L/kg. 200 mL d'eau déminéralisée sont ajoutés à un échantillon d'environ exactement 20 g d'adsorbant ; la suspension est agitée pendant 24 h pour atteindre l'équilibre. En fonction de la masse d'échantillon disponible, les quantités sont parfois de 10 g d'adsorbant pour 100 mL d'eau. Le lixiviat est ensuite filtré sous vide à 0,45 µm. Le pH du lixiviat est finalement mesuré à l'aide d'un pH-mètre. Les analyses ont été conduites avec les adsorbants vierges et après adsorption d'H₂S. Le pH du lixiviat des adsorbants vierges est donné dans le Tableau 17. Tous sont basiques à l'exception du GS.

| Adsorbant | pH du lixiviat |
|-----------|----------------|
| CA | 10,3 |
| GS | 2,5 |
| Z | 10,0 |
| CAI | 9,4 |

Tableau 17 : pH du lixiviat des différents adsorbants étudiés

- Objectif : Etablir le caractère acide ou basique des adsorbants pouvant être à l'origine de certains mécanismes réactionnels.
Observer l'évolution du pH avant et après adsorption d'H₂S.

II.5. Taux d'humidité et taux de cendre

Pour déterminer le taux d'humidité, les adsorbants vierges ont été séchés dans un four pendant 24 h à 105°C. La perte de masse rapportée à la masse d'échantillon initiale donne le taux d'humidité (Tableau 18). Le complément est appelé matière sèche.

| Adsorbant | Taux d'humidité (% massique) | Taux de cendre (% massique) ^a |
|-----------|------------------------------|--|
| CA | 2,6 | 1,9 |
| GS | 4,9 | N/A |
| Z | - | N/A |
| CAI | 17,6 | 14,2 |

N/A : non applicable

^a relatif à la matière sèche

Tableau 18 : Taux d'humidité et taux de cendre des adsorbants vierges

La teneur en eau de la Z n'a pas pu être déterminée. En effet, à la sortie du four, la masse de l'échantillon est supérieure à celle avant séchage. Il semble que la Z soit avide d'eau et adsorbe l'humidité ambiante à sa sortie du four. Lors de la pesée, la masse mesurée par la balance ne cesse d'augmenter du fait de l'hydratation de la Z. Une perte de masse de 2 % est mesurée uniquement si l'échantillon est porté à 200°C pendant 24 h. Il est probable que l'eau présente dans la Z soit fortement liée au cristal et peu désorbable (cf. Chapitre 4, § II.1.9a).

Le taux d'humidité du CA mesuré expérimentalement (2,6 % en masse) est en accord avec les données du fournisseur (5 % en masse maximum). Le CAI est l'adsorbant qui contient le plus d'humidité.

Le taux de cendre (résidu après incinération) des CA et CAI vierges a également été estimé (Tableau 18). Après séchage à 105°C pendant 24 h, les échantillons sont calcinés à 750°C selon les recommandations de l'ASTM D 3174 pour les charbons [Deloye, 2007]. La masse d'échantillon restante rapportée à la masse sèche constitue le taux de cendre, qui donne une indication de la teneur en matière minérale.

Les charbons actifs étant des matériaux organiques, un faible taux de cendre est attendu. Le taux de cendre du CA (1,9 % en masse) correspond à la valeur annoncée par le fournisseur (3 % en masse maximum). Le taux de cendre du CAI (14,2 % en masse) est nettement supérieur à celui du CA. Cette différence peut être associée à la présence d'un imprégnant minéral sur le CAI. En considérant un même taux de cendre avant imprégnation pour les deux matériaux (ce qui est approximatif car ils ne sont pas de même nature – cf. II), il est possible de conclure que le CAI est imprégné à environ 10 % en masse, ce qui est un ordre de grandeur classique. Notons que pour le CAI, la perte de masse de 88,3 % à 750°C est cohérente avec la perte au feu de 89,0 % à 1000°C déterminée précédemment (Tableau 15).

- Objectif : Déterminer le taux d'humidité des adsorbants vierges pouvant jouer un rôle dans certains mécanismes réactionnels.
- Comparer le taux de cendre des charbons actifs pour évaluer l'ordre de grandeur du taux d'imprégnation du CAI.

III. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental (Figure 15 et Figure 16), conçu spécialement pour cette application, est composé de trois unités principales :

- le système de production de gaz synthétique pollué,
- la colonne d'adsorption : dispositif de traitement,
- l'appareil d'analyse.

III Dispositif expérimental

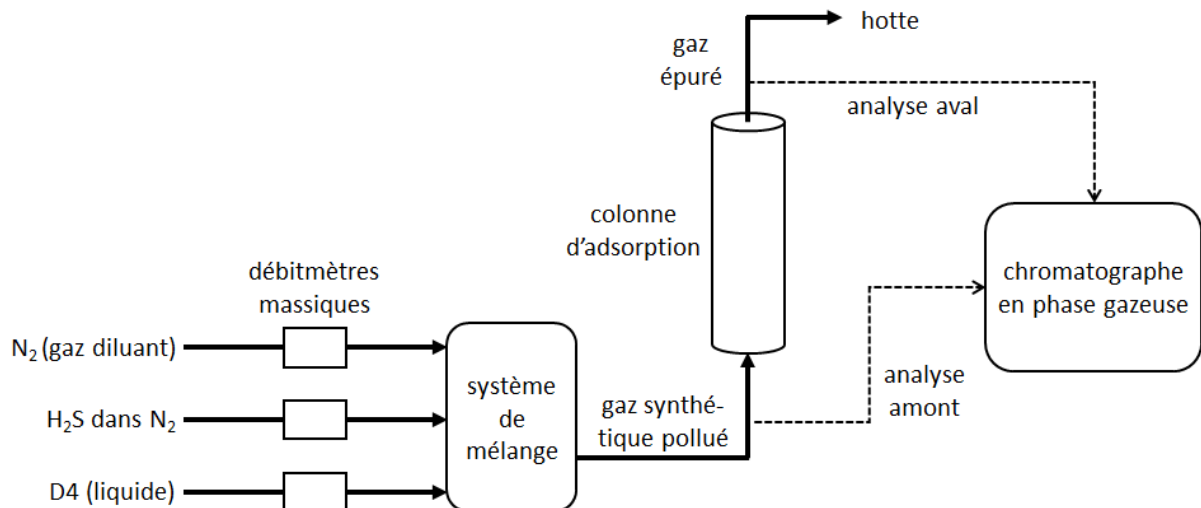


Figure 15 : Schéma du dispositif expérimental



Figure 16 : Photographie du dispositif expérimental

III.1. Mélangeur-diluteur : production d'un gaz synthétique pollué

Le mélangeur-diluteur LiqMix™ de AlyTech (Figure 17) permet d'obtenir un gaz pollué avec une concentration stable, maîtrisée et connue à partir :

- d'un générateur d'azote utilisé comme gaz diluant,
- d'une bouteille de gaz commerciale (B50) contenant H_2S à 2000 ppmv dans N_2 ,
- de D4 liquide à 98 % (Chimie Plus) vaporisé dans le flux de gaz.

Le D4 n'étant pas commercialisé en bouteilles par les gaziers à cause de son instabilité, cet appareil a été conçu sur mesure par le fournisseur afin de pouvoir injecter le D4 sous forme liquide et de le vaporiser dans le flux de gaz. Ainsi, le LiqMix™ peut être alimenté par une voie liquide (pour D4) et deux voies gaz pour H_2S et le gaz diluant (N_2). Chaque voie est réglée par un débitmètre massique. La voie liquide est alimentée en pressurant une bouteille de D4 avec de l'hélium. Ensuite, le D4 est entraîné par le gaz diluant et vaporisé dans un évaporateur à 195°C (température supérieure à $T_{\text{ébul_D4}} = 175^\circ\text{C}$ – Tableau 13). La voie liquide est en partie thermostatée. Elle est purgée après usage pour éviter tout risque de solidification du D4 dans les tuyauteries si la température ambiante descend en-dessous de 17°C ($T_{\text{fusion_D4}}$ – Tableau 13). Afin de limiter les phénomènes de contre-pression et d'assurer l'entrée du D4 liquide dans le flux d'azote, la pression de la voie liquide doit être supérieure à celle de la voie gaz.

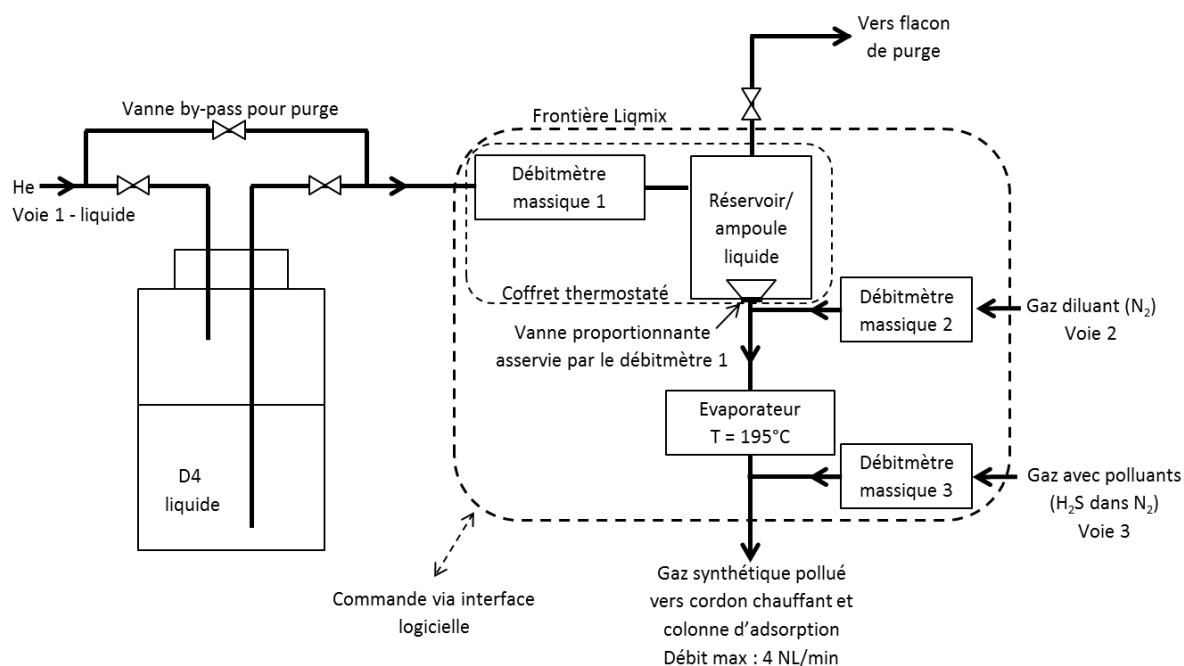


Figure 17 : Schéma simplifié du mélangeur-diluteur LiqMix™ de AlyTech

III.2. Colonne d'adsorption

Le gaz synthétique pollué est ensuite épuré dans une colonne d'adsorption (LFK Vacuum) en inox, de 25 mm de diamètre ($\varnothing_{\text{colonne}}$) et de 25 cm de hauteur, contenant l'adsorbant à étudier (Figure 15). La colonne est maintenue verticalement. Le gaz à épurer est introduit par le bas de la colonne avec un débit fixé. Afin d'éviter les chemins préférentiels, le gaz pollué est préalablement homogénéisé en passant dans une colonne de 10 cm de hauteur remplie de garnissage (anneaux Raschig en PTFE). En sortie de la colonne d'adsorption, le gaz épuré est envoyé vers un événement *via* une hotte.

La forme et les dimensions des particules d'adsorbant jouent sur l'aérodynamique de l'écoulement. En principe, les règles de dimensionnement pour les colonnes garnies recommandent un diamètre de colonne 12 fois plus grand que les dimensions du garnissage [Copigneaux, 1993] et une hauteur de lit 50 fois plus grande que les dimensions du garnissage [Villermay, 1993 ; Schweich, 2001]. Ces conditions sont difficilement réalisables au laboratoire ($\varnothing_{\text{colonne}} = 25 \text{ mm}$) en conservant les adsorbants tels quels. La configuration est particulièrement défavorable pour le CAI, dont les dimensions sont les plus grandes (pellets de $3 \times 7 \text{ mm}$ – Tableau 14). Afin de pouvoir comparer les adsorbants sans se préoccuper de l'aérodynamique, l'idéal aurait été de les broyer à la même granulométrie. Cependant, les caractéristiques texturales (surface spécifique et porosité notamment) auraient été modifiées et, par conséquent, les performances (cinétiques notamment) impactées. Or, l'idée était de conserver l'adsorbant tel que commercialisé.

III.3. Analyse chromatographique en phase gazeuse

Le principe de l'analyse par chromatographie repose sur la séparation des composés d'intérêt grâce à différentes vitesses de migration dans la colonne capillaire dues aux caractéristiques des molécules et à leurs affinités avec la phase stationnaire recouvrant la paroi de la colonne. Le temps mis par un composé pour sortir de la colonne, nommé temps de rétention, est caractéristique de la molécule pour la méthode chromatographique utilisée. En sortie de colonne, le détecteur (quel que soit son principe de fonctionnement) convertit la présence d'un composé en un signal électrique. La présence du composé est traduite par un pic de tension sur le chromatogramme, dont l'aire est fonction de la quantité de composé. Il s'agit donc au préalable de déterminer la relation entre l'aire du pic et la concentration en composé *via* une équation dite d'étalonnage.

Il existe plusieurs types de détecteurs ; seuls ceux utilisés dans cette étude sont présentés ci-dessous.

Le détecteur à ionisation de flamme (FID) est capable d'analyser avec une grande sensibilité les composés organiques. Il a une réponse linéaire sur 6 ou 7 ordres de grandeur et une limite de détection pouvant atteindre le pico- voire le femtogramme. En revanche, il ne détecte pas les composés inorganiques, ni les gaz permanents. Son principe est de brûler, dans une flamme hydrogène-air, l'effluent apporté par de l'hélium. La mesure est donc destructive. Sous l'effet d'un champ électrostatique (potentiel variant entre 100 et 300 V), il se forme des ions carbone de charge positive qui sont collectés sur une électrode (souvent en forme de grille cylindrique centrée autour de l'axe de la flamme) où ils créent un courant d'ionisation qui est amplifié grâce à un électromètre amplificateur [Tranchant, 1996]. Sur un enregistreur, on obtient un signal proportionnel au débit massique de soluté dans le détecteur.

Le détecteur à photométrie de flamme (FPD) filtre, à travers des fenêtres spéciales, la lumière produite par la combustion du soluté dans une flamme air-hydrogène riche en ce dernier. Un tube photomultiplicateur permet de mesurer l'intensité de la lumière transmise, qui est fonction de la quantité d'espèce brûlée par unité de temps. Il est ainsi possible de détecter avec une grande sensibilité les composés soufrés (394 nm) ou les composés phosphorés (526 nm) en fonction du filtre passe-bande sélectionné [Tranchant, 1996]. La chambre du détecteur doit être opaque afin que seule la lumière produite par la flamme soit analysée. Le FPD n'est pas totalement sélectif mais est 100 000 fois plus sensible aux composés soufrés ou phosphorés qu'aux hydrocarbures. En principe, les limites de détection pour H₂S peuvent atteindre 200 ppb.

III.3.1. Appareillage

Un chromatographe en phase gazeuse (GC) PR 2100 (AlphaMos) permet d'analyser la composition du gaz en amont et en aval de la colonne d'adsorption grâce à deux piquages (Figure 15). Le schéma de principe de l'appareil est représenté sur la Figure 18. Le GC est équipé de deux détecteurs : un FID et un FPD. **Le FID permet de quantifier le D4 et le FPD les traces d'H₂S.** Les flammes hydrogène-air des détecteurs sont alimentées par un générateur d'hydrogène et un générateur d'air. Deux colonnes sont installées en parallèle dans le four : une colonne Select Silane (30 m de longueur, 0,32 mm de diamètre interne, 1,8 µm d'épaisseur de film – polydiméthylsiloxane (PDMS) greffé avec des groupements -CF₃¹ – Agilent Technologies) connectée au FID et une colonne Rtx®-1 (30 m de longueur, 0,32 mm de diamètre interne, 5 µm d'épaisseur de film – Crossbond® 100% PDMS – Restek) connectée au FPD. De l'hélium 5.0 est utilisé comme gaz vecteur. Une vanne 6 voies équipée d'une boucle d'échantillonnage d'1 mL permet le prélèvement et l'injection automatisés d'échantillons gazeux dans l'injecteur split/splitless.

¹ Les groupements (-CF₃) ont un fort encombrement stérique, et empêchent ainsi l'accès à la base de la phase stationnaire. Ainsi, la dégradation de la phase stationnaire par hydrolyse est minimisée ; de plus, cela évite le relargage de siloxanes par la phase stationnaire en PDMS.

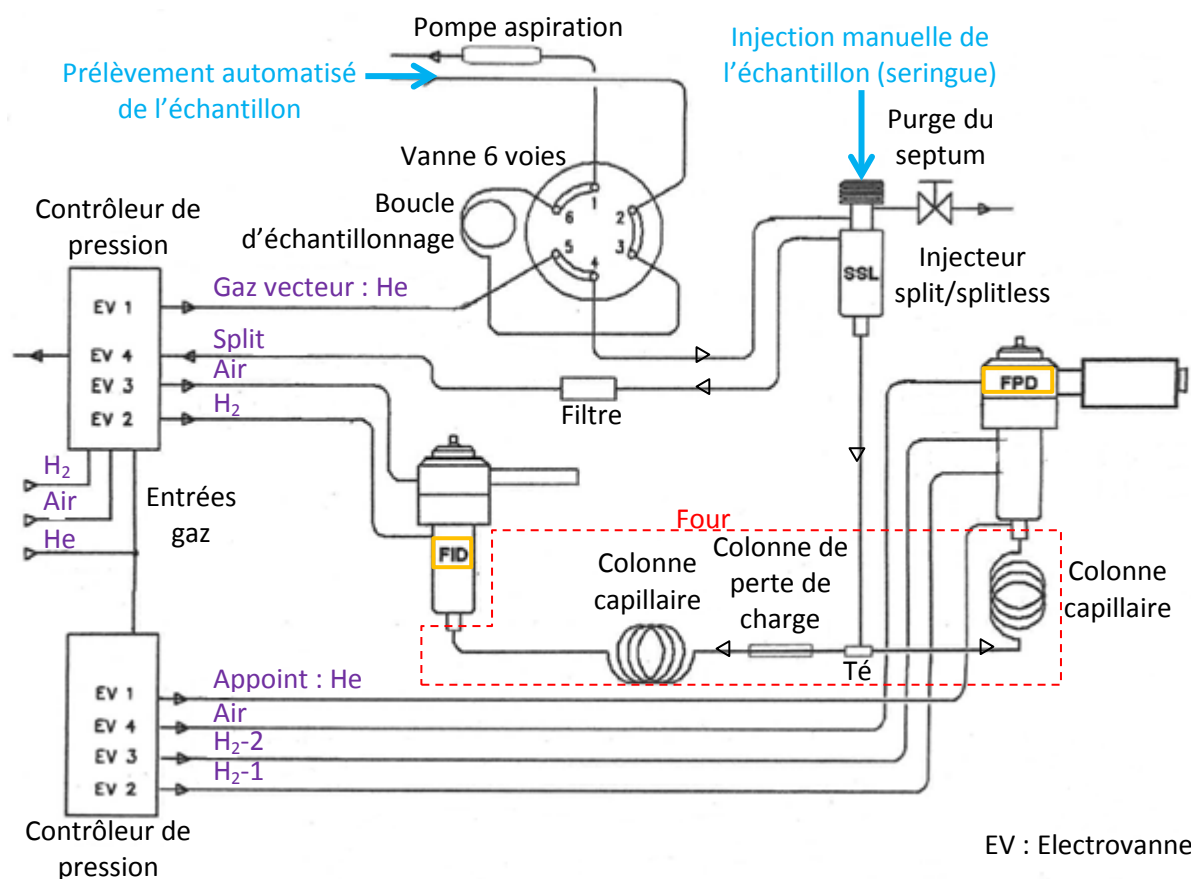


Figure 18 : Schéma de principe du GC

III.3.2. Méthodes

a. Analyse d'H₂S (GC-FPD)

Les paramètres de la méthode chromatographique mise au point sont définis de la manière suivante :

- Four : 110°C, isotherme ;
- FPD : 260°C, gain ajusté selon la gamme de concentration (Tableau 19), pression H₂-1 = 36 kPa (flamme oxydante), pression H₂-2 = 36 kPa (flamme réductrice), pression air = 36 kPa ; appoint He (makeup) = 30 kPa (Figure 18) ;
- Injecteur : 230°C, pression gaz vecteur He = 111 kPa (débit = 2,94 mL/min), split ajusté selon la gamme de concentration (Tableau 19), débit constant dans les colonnes capillaires ;
- Vanne d'échantillonnage : 100°C ;
- Echantillonnage : remplissage de la boucle d'échantillonnage d'1 mL pendant 30 s, puis injection.

Le détecteur FPD étant très sensible, plusieurs méthodes chromatographiques sont utilisées. Ainsi, un gain variable est utilisé pour couvrir l'ensemble de la gamme de concentrations nécessaire au suivi de la teneur en sortie de colonne d'adsorption au cours du temps. Le split est également ajusté selon la méthode afin de ne pas saturer le détecteur. Les valeurs utilisées sont recensées dans le Tableau 19. Dans les conditions de détection les plus fines (méthode chromatographique 0-5 ppmv), la limite de quantification est inférieure à 1 ppmv_{H₂S}.

| | Méthodes chromatographiques | | | |
|----------------|-----------------------------|-----------|------------|-------------|
| | 0-5 ppmv | 4-70 ppmv | 40-80 ppmv | 60-400 ppmv |
| Gain FPD | 12 | 10 | 10 | 10 |
| Split (mL/min) | 20 | 135 | 170 | 340 |

Tableau 19 : Caractéristiques spécifiques de chaque méthode chromatographique pour 4 gammes de concentration d'H₂S

L'étalonnage (Figure 19) est réalisé pour 3 gammes de concentrations en H₂S : 0-5 ppmv, 4-70 ppmv et 40-80 ppmv, avec au minimum 5 points de concentrations différentes par courbe. Chaque point est analysé au minimum en triplicat (souvent, 6 analyses sont privilégiées). Pour les teneurs en H₂S inférieures à 30 ppmv, une bouteille étalon à 30 ppmv \pm 5 % d'H₂S dans de l'azote est diluée grâce au LiqMix™ à la concentration souhaitée. Pour les concentrations supérieures, une bouteille à 2000 ppmv \pm 2 % d'H₂S dans N₂ est utilisée. Une quatrième gamme de concentrations a été nécessaire pour le suivi d'un essai pour lequel la concentration d'H₂S dans l'alimentation était de 400 ppmv (la courbe d'étalonnage n'est pas présentée ici).

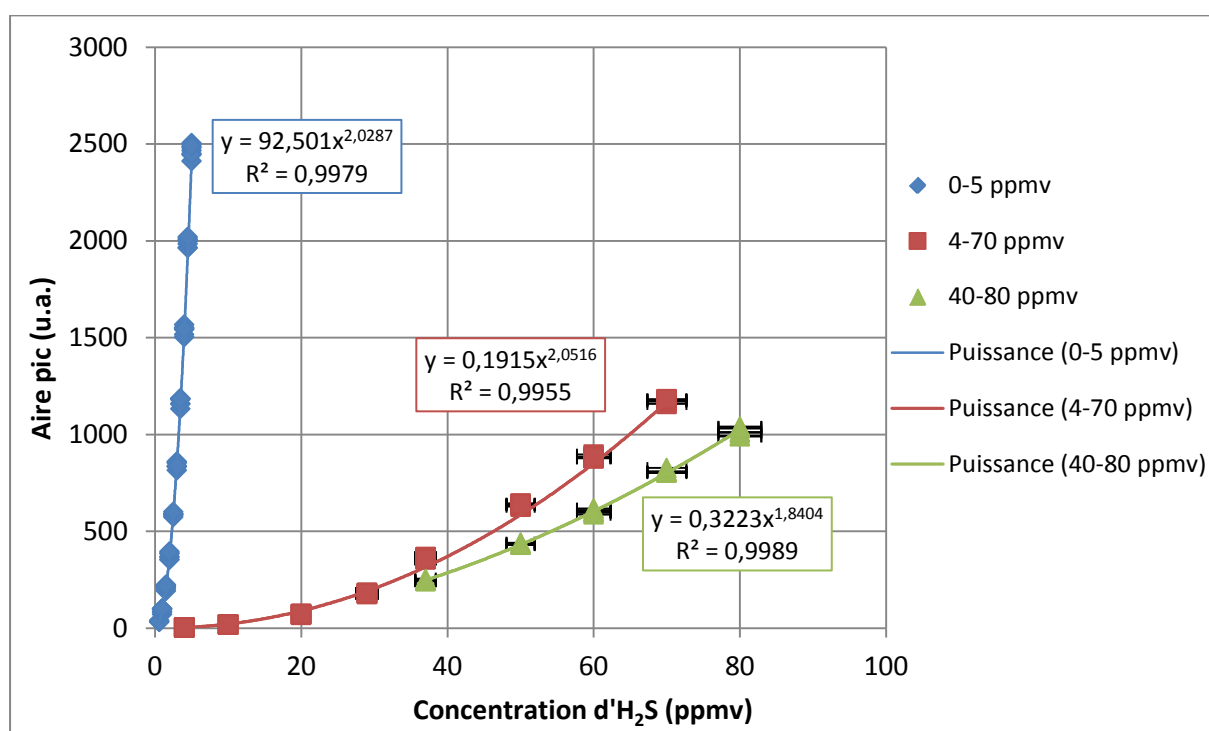


Figure 19 : Courbes d'étalonnage du FPD pour H₂S – Aire du pic en unité arbitraire (u.a.)

La réponse du FPD n'est pas linéaire, d'où l'intérêt de privilégier un grand nombre de points par courbe. L'aire du pic est presque proportionnelle à la concentration d'H₂S au carré, ce qui est en accord avec la littérature [Stevens et al., 1971].

b. Analyse de D4 (GC-FID)

Les paramètres de la méthode chromatographique pour l'analyse du D4 sont donnés ci-après :

- Four : 110°C, isotherme ;
- FID : 260°C, gain 12, pression H₂ = 55 kPa, pression air = 50 kPa (Figure 18) ;
- Injecteur : 230°C, pression gaz vecteur He = 111 kPa (débit = 2,94 mL/min), split = 10 mL/min, débit constant dans les colonnes capillaires ;
- Vanne d'échantillonnage : 100°C ;
- Echantillonnage : remplissage de la boucle d'échantillonnage d'1 mL pendant 30 s, puis injection.

Dans ces conditions, la limite de quantification est de l'ordre de 1 ppmv_{D4}.

La Figure 20 (en bleu) donne un exemple de droite d'étalonnage. La réponse du FID est linéaire. La droite d'étalonnage est réalisée à partir de 6 points de concentrations différentes (5, 10, 15, 20, 30 et 40 ppmv), chaque point étant analysé en triplicat au minimum (Figure 20 – en bleu). Les étalons de concentrations sont obtenus à partir de D4 liquide à l'aide du LiqMix™.

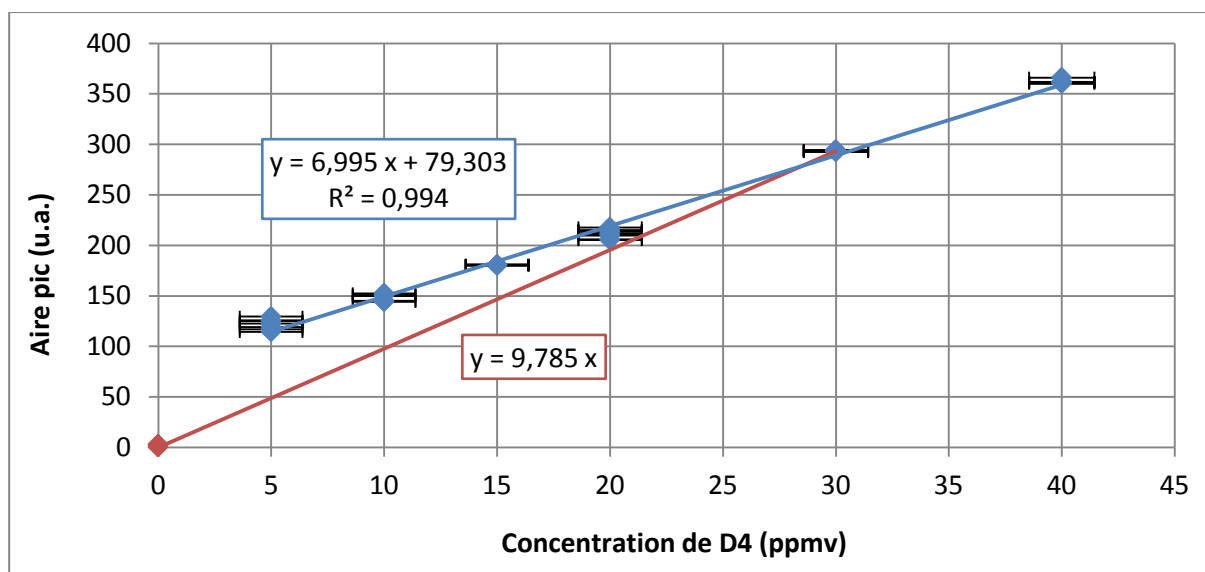


Figure 20 : Droites d'étalonnage du FID pour D4 – Aire du pic en unité arbitraire (u.a.)

En général, la droite d'étalonnage est linéaire. Sur la Figure 20 (en bleu), la droite d'étalonnage ne passe pas par l'origine. D'après l'équation correspondante, pour une concentration nulle de D4, un pic d'aire de l'ordre de 79 u.a. devrait être mesuré. Or des blancs (N_2 pur) ont été analysés et l'aire n'était pas quantifiable (< 1 u.a.). En l'absence de D4, l'aire du pic est presque nulle et la droite d'étalonnage devrait passer par l'origine. Le fait que la droite d'étalonnage (en bleu) ne passe pas par l'origine peut très probablement être expliqué par la tendance du D4 à s'adsorber sur les diverses surfaces du dispositif, notamment les lignes de prélèvement du GC. De plus, lors des purges, le système ayant été en contact avec le D4 est doté d'une grande inertie avant de parvenir à la mesure d'un blanc « blanc ». A titre d'illustration, des injections manuelles à l'aide d'une seringue gaz directement dans l'injecteur du GC ont également été réalisées : après analyse d'un échantillon gazeux contenant du D4, il est nécessaire de nettoyer la seringue à l'air un grand nombre de fois (jusqu'à 100) et d'injecter de l'air au moins 10 fois dans le GC avant d'obtenir un blanc acceptable. Il est donc indispensable de purger suffisamment l'ensemble du dispositif et d'analyser le gaz à concentration croissante pour avoir une mesure représentative.

Il est également possible que l'étalonnage ne soit linéaire que par gamme de concentrations (e.g. 0-5 ppmv puis 5-40 ppmv), mais ceci n'est pas vérifiable, la dilution par le LiqMix™ étant limitée à 5 ppmv.

Cela pose problème car lors des essais d'adsorption, l'aire des pics mesurés en sortie de colonne, initialement nulle, augmente progressivement et prend des valeurs inférieures à 79 u.a. (ce qui correspondrait à des concentrations négatives). Ainsi, il a été choisi de calculer les concentrations par rapport à l'aire de référence obtenue pour la concentration de 30 ppmv_{D4} en amont de la colonne (Figure 20 – en rouge) afin de pouvoir estimer les faibles concentrations. Avec cette méthode, la quantification n'est certainement pas exacte. Toutefois, en procédant ainsi, la concentration estimée à partir de l'aire du pic est majorée par rapport à celle donnée par l'étalonnage (Figure 20 – en bleu) pour une concentration inférieure à 30 ppmv. Par conséquent, la quantité de D4 adsorbée lors des essais d'adsorption (déduite de la concentration mesurée en sortie de colonne) est plutôt sous-estimée, ce qui est préférable ici au vu des objectifs recherchés.

Chapitre 3 : Traitement d'affinage par adsorption : essais au laboratoire sur gaz synthétique

| | | |
|-------|--|-----|
| I. | Préambule | 105 |
| II. | Sélection des adsorbants adaptés à l'élimination de chaque polluant..... | 107 |
| II.1. | H ₂ S | 108 |
| II.2. | D4 | 110 |
| II.3. | C ₂ H ₂ Cl ₂ | 112 |
| II.4. | Synthèse | 113 |
| III. | Evaluation des coefficients de transfert de masse externe | 114 |
| IV. | Etude paramétrique | 116 |
| IV.1. | Hauteur de lit | 116 |
| IV.2. | Concentration..... | 122 |
| IV.3. | Débit | 123 |
| IV.4. | Température..... | 125 |
| IV.5. | Mélange..... | 128 |
| IV.6. | Humidité..... | 129 |
| IV.7. | Régénération thermique | 138 |
| IV.8. | Synthèse | 140 |

Dans ce chapitre, il est proposé de valider une solution à l'échelle du laboratoire pour le traitement d'affinage par adsorption d'un gaz synthétique pollué. Il s'agit de définir un système de traitement du biogaz, adapté à une valorisation en pile à combustible de type SOFC (système reformeur externe + SOFC).

Ce chapitre s'articule autour de deux parties principales.

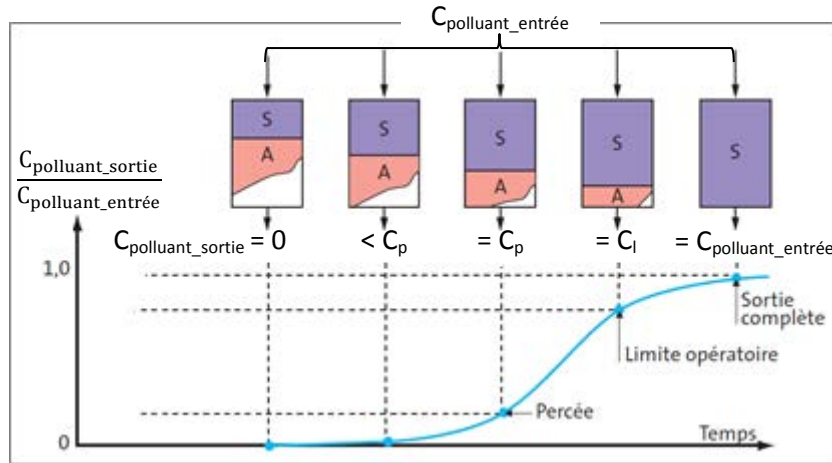
Une première partie (§ II) concerne les essais d'adsorption mono-polluant. L'objectif est de tester et évaluer les performances des différents adsorbants pour les polluants cibles étudiés afin de sélectionner les adsorbants les plus efficaces.

Dans une seconde partie (§ IV), une étude paramétrique, centrée principalement sur les couples adsorbat/adsorbant les plus appropriés, est présentée pour mettre en évidence les facteurs d'influence sur les performances.

I. Préambule

Il est d'abord nécessaire de définir des indicateurs afin d'évaluer les performances d'adsorption. Les résultats obtenus sont présentés sous forme de courbes de percée, tracées à partir des analyses par chromatographie en phase gazeuse. La **courbe de percée** décrit l'évolution du rapport de la concentration en polluant en sortie de la colonne d'adsorption sur la concentration en entrée, en fonction du temps. Une représentation schématique du déplacement du front de concentration est donnée sur la Figure 21. Au niveau de la colonne d'adsorption, trois zones peuvent être distinguées :

- une zone où l'adsorbant est totalement saturé (S),
- une zone de transfert de masse, aussi appelée zone d'adsorption ou front d'adsorption, où l'adsorbant n'est que partiellement saturé (A),
- une zone où l'adsorbant est vierge (quantité de polluant adsorbée nulle).



$C_{\text{polluant_entrée}}$: Concentration en polluant en entrée de colonne
 $C_{\text{polluant_sortie}}$: Concentration en polluant en sortie de colonne
 C_p : Concentration en polluant à la percée
 A : Zone d'adsorption
 S : Zone saturée
 C_l : Concentration limite en polluant au seuil de tolérance

Figure 21 : Représentation schématique du déplacement du front d'adsorption suivant la courbe de percée – Adapté de [INRS, 2005]

Au cours du temps, la zone de transfert de masse progresse dans le lit d'adsorbant et la colonne se sature progressivement. L'épaisseur du front d'adsorption dépend des résistances au transfert de masse. La cinétique d'adsorption peut être limitée par la diffusion externe, la diffusion poreuse et la diffusion de surface, schématisées sur les Figure 9 et Figure 10. Plus cette cinétique est lente, plus le front d'adsorption est large. Inversement, dans le cas idéal où il n'y aurait pas de résistance au transfert, l'épaisseur du front d'adsorption serait infiniment mince et la courbe de percée prendrait alors la forme d'un échelon [Grévillet, 2004]. Tant que le front d'adsorption n'atteint pas la sortie de la colonne, la concentration en polluant dans le gaz traité est nulle. **La percée** correspond au temps au bout duquel la concentration en polluant dans le gaz épuré (en sortie de colonne) n'est plus nulle, c'est-à-dire que le taux de rétention n'est plus de 100 %. Pour des facilités de mesure, la percée est généralement considérée à 5 ou 10 % de la concentration en polluant en entrée de colonne (C_p sur la Figure 21). **La saturation** est atteinte quand la concentration en polluant du gaz en sortie de colonne est égale à celle en entrée, c'est-à-dire quand l'adsorbant n'est plus du tout efficace. Il est possible de définir un seuil intermédiaire correspondant à la teneur maximale en polluant admissible dans le gaz épuré pour l'application envisagée (C_l sur la Figure 21).

La quantité adsorbée, en $\text{mg}_{\text{polluant}}/\text{g}_{\text{adsorbant}}$, au seuil fixé (q_{seuil}) est alors définie par (18) :

$$q_{\text{seuil}} = \int \frac{(C_{\text{polluant_entrée}} - C(t)_{\text{polluant_sortie}}) \dot{V}}{m_{\text{adsorbant}}} dt \quad (18)$$

Avec :

$C_{\text{polluant_entrée}}$, la concentration massique du polluant étudié dans le gaz pollué en entrée de la colonne d'adsorption, en $\text{mg}_{\text{polluant}}/\text{NL}_{\text{gaz}}$, considérée constante dans cette étude,
 $C(t)_{\text{polluant_sortie}}$, la concentration massique instantanée du polluant étudié dans le gaz épuré en sortie de colonne d'adsorption, en $\text{mg}_{\text{polluant}}/\text{NL}_{\text{gaz}}$,
 \dot{V} , le débit volumique de gaz traité, en $\text{NL}_{\text{gaz}}/\text{min}$,
 $m_{\text{adsorbant}}$, la masse d'adsorbant introduite dans la colonne, en g,
 t , le temps, en min.

L'intégration, discrétisée en utilisant la méthode des trapèzes, commence au début de l'essai d'adsorption et s'arrête quand le critère seuil est atteint.

La quantité adsorbée correspond géométriquement à l'aire au-dessus de la courbe de percée multipliée par le débit de gaz et la concentration en entrée, et divisée par la masse d'adsorbant. La quantité adsorbée à saturation est appelée capacité d'adsorption.

II Sélection des adsorbants adaptés à l'élimination de chaque polluant

Une méthode alternative, pour confirmer l'ordre de grandeur des résultats en cas d'adsorption physique, consiste à peser la colonne d'adsorbant avant et après l'essai, le gain de masse correspondant aux molécules adsorbées. Toutefois, cette méthode peut légèrement surestimer la capacité d'adsorption car les molécules de la matrice gazeuse peuvent éventuellement être adsorbées également et contribuer à la prise de masse. Au contraire, un assèchement de l'adsorbant par passage du gaz sec est aussi possible, conduisant à une sous-estimation.

Dans la suite du rapport, ces deux méthodes de calcul sont respectivement nommées « GC » et « pesée ».

L'incertitude sur la quantité adsorbée déterminée à partir des analyses GC est estimée à 5 % pour H₂S et à 5-10 % pour D4. Pour la méthode par pesée, l'incertitude est évaluée à 6-7 mg/g. Il s'agit d'une incertitude sur la prise de masse, qui ne correspond pas uniquement à la quantité de polluant adsorbée puisque des phénomènes de co-adsorption et de désorption (notamment de l'humidité initiale de l'adsorbant) peuvent survenir.

D'après les résultats (non publiés) de nos partenaires du projet ANR, les teneurs à atteindre en sortie de traitement sont conditionnées par les seuils de tolérance du reformeur (vaporeformage), *a priori* plus contraignants que ceux de la SOFC. **Pour les polluants pris séparément, il est impératif de ne pas dépasser 15 ppmv de D4, 5 ppmv d'H₂S et 5 ppmv de C₂H₂Cl₂** afin de ne pas endommager le catalyseur. Toutefois, une synergie entre le composé soufré et le composé chloré a été constatée. **En présence de C₂H₂Cl₂ ou de composés chlorés en général, la concentration en H₂S ne doit pas dépasser 1 ppmv.** Les résultats seront discutés en fonction de ces seuils de tolérance. Notons que, de façon surprenante, le reformeur semble plus tolérant qu'un moteur à combustion interne pour les COVSi. Ce point sera discuté dans le Chapitre 6, § III.

Il est important également de préciser que, bien que le matériel (mélangeur-diluteur, chromatographe, générateurs de N₂ et de H₂) ait été acquis dans le cadre de ce projet, des difficultés expérimentales ont souvent conduit à des arrêts prématurés des essais. Ces problèmes étaient notamment liés à la production du gaz synthétique pollué (arrêt inopiné de la séquence de production de gaz, perte de communication entre le mélangeur-diluteur et l'ordinateur le pilotant, mise en alarme du système principalement à cause de fluctuations du débit d'azote produit par le générateur), aux analyses chromatographiques (pertes de communication entre le GC et l'ordinateur de pilotage et d'acquisition), ou à des coupures d'électricité. Pour cette raison, un grand nombre d'essais n'a pas été mené jusqu'à la saturation. D'autre part, certains essais ont été volontairement stoppés avant la saturation du fait de leur longue durée.

II. Sélection des adsorbants adaptés à l'élimination de chaque polluant

L'objectif est d'identifier, dans des conditions de référence, les performances de chaque combinaison polluant/adsorbant. Dans ce paragraphe sont présentés les résultats des essais d'adsorption pour **chacun des polluants (H₂S et D4) pris séparément**. Les résultats obtenus par le CRIGEN avec C₂H₂Cl₂ sont exposés succinctement. Les courbes de percée obtenues à partir des analyses GC sont tracées et les quantités adsorbées sont déterminées. Cette étude cherche ainsi à sélectionner les couples adsorbat/adsorbant les plus performants.

Les conditions de référence sont décrites ci-après.

Un débit de gaz synthétique pollué de **4 NL/min** a été choisi afin de garantir une vitesse adaptée du gaz dans la colonne. Ainsi, dans les conditions normales de température et de pression, la vitesse du gaz en fût vide (u_{vide}) est de 0,14 m/s, dans la gamme (0,14-0,17 m/s) recommandée par Le Cloirec [2003].

Pour chaque essai réalisé au LGCIE, une **masse d'adsorbant de 10 g** est introduite dans la colonne d'adsorption et légèrement compactée afin de limiter les espaces vides. Les adsorbants n'ont subi aucun prétraitement de type séchage ou broyage par exemple. La hauteur du lit d'adsorbant (h_{lit}) est ensuite mesurée afin de déterminer le temps de contact adsorbat/adsorbant tel que $t_{contact} = h_{lit}/u_{vide}$. Il s'agit du temps de séjour en fût vide d'une molécule d'adsorbat dans le lit d'adsorbant.

Les essais de référence sont réalisés à **pression atmosphérique** (P_{atm}) et **température ambiante** (T_{amb}). Cette dernière n'est pas contrôlée mais mesurée. Globalement, au cours d'un même essai, les fluctuations de température sont de l'ordre de $\pm 2^\circ\text{C}$ par rapport à la température ambiante moyenne (T_{amb_moy}). Au cours de la campagne d'essais, les variations de température sont estimées à $\pm 3^\circ\text{C}$.

Dans les conditions de référence, **un gaz sec** est utilisé, les performances de la plupart des adsorbants étant *a priori* meilleures dans ces conditions (pas de compétition avec l'eau).

II.1. H₂S

Les courbes de percée obtenues pour chaque adsorbant lors de l'épuration d'H₂S ($C_{H_2S_entrée} = 80 \text{ ppmv}$ en matrice N₂) sont représentées sur la Figure 22 et les quantités adsorbées en fin d'expérience sont consignées dans le Tableau 20. Du fait de la durée importante des expériences, seuls les essais entrepris avec le GS et le CA ont été menés jusqu'à la saturation.

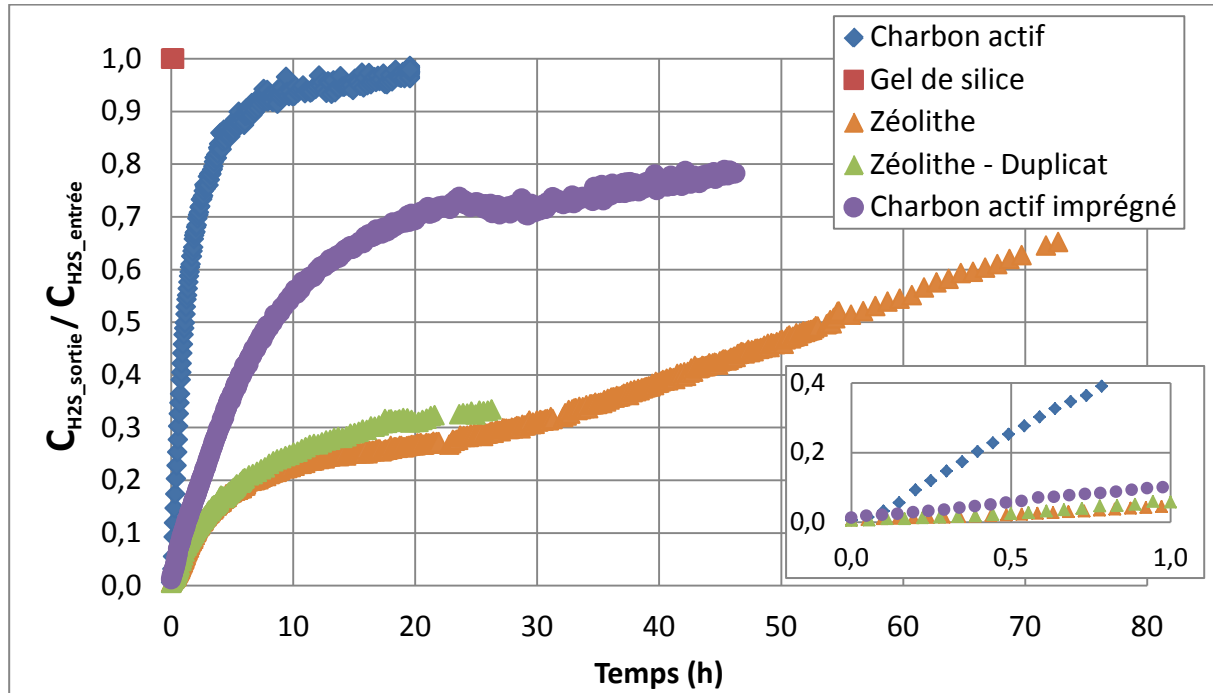


Figure 22 : Courbes de percée pour H₂S

$m_{adsorbant} = 10 \text{ g}$; $C_{H_2S_entrée} = 80 \text{ ppmv} \pm 2 \text{ ppmv}$; matrice N₂ ; débit = 4 NL/min ; T_{amb} ; P_{atm}

Quel que soit l'adsorbant, le seuil critique de 1 ppmv_{H₂S} ($C_{H_2S_sortie}/C_{H_2S_entrée} = 1,25 \%$) est atteint immédiatement, probablement à cause de la faible masse d'adsorbant introduite dans la colonne. La hauteur du lit d'adsorbant est petite (2,7 à 4,1 cm – Tableau 20) et probablement insuffisante par rapport à l'épaisseur du front d'adsorption. Le temps de contact entre une molécule d'H₂S et le lit d'adsorbant est faible (0,2 à 0,3 s). Ce défaut peut être corrigé en introduisant une plus grande quantité d'adsorbant dans la colonne (cf. IV.1.1). L'objectif est en effet de garantir le plus longtemps possible une concentration en H₂S inférieure au seuil de tolérance du reformeur.

Pour le GS, la saturation ($C_{H_2S_sortie}/C_{H_2S_entrée} = 1$) est immédiate. Le GS est totalement inefficace pour l'élimination d'H₂S.

II Sélection des adsorbants adaptés à l'élimination de chaque polluant

La courbe de percée du CA présente une pente importante lors des 5 premières heures de l'essai. Le rapport $C_{H_2S_sortie}/C_{H_2S_entrée}$ augmente rapidement et atteint 0,95 après 10 h d'expérience.

Pour CAI, le rapport $C_{H_2S_sortie}/C_{H_2S_entrée}$ augmente relativement rapidement en début d'essai, mais la pente de la courbe de percée est bien inférieure à celle du CA ($C_{H_2S_sortie}/C_{H_2S_entrée} = 0,56$ après 10 h). Après une vingtaine d'heures d'essai, un palier est observé à $C_{H_2S_sortie}/C_{H_2S_entrée} = 0,7-0,8$. Ce phénomène pourrait être expliqué par une combinaison de plusieurs mécanismes : une première phase de physisorption suivie d'une seconde phase de chimisorption/catalyse [Meeyoo et al., 1997]. Les performances un peu décevantes du CAI, pourtant dédié à la désulfuration, peuvent probablement se justifier par l'absence d'humidité dans le gaz à traiter. Les fournisseurs préconisent généralement une humidité relative du gaz de 40 à 80 % pour une efficacité optimale des CAI. D'après la documentation technique, pour le CAI étudié, une humidité relative supérieure à 10 % est recommandée et une augmentation de la capacité d'adsorption d' H_2S de l'ordre de 22 % est attendue quand l'humidité relative du gaz passe de 50 % à 95 %. En effet, la réaction de chimisorption a lieu en phase aqueuse. Les adsorbants n'ont pas été séchés avant les essais, mais la quantité d'eau initialement présente dans le CAI (17,6 % en masse – Tableau 18) est probablement insuffisante pour amorcer la réaction. De plus, les fournisseurs de CAI stipulent qu'ils doivent être utilisés en présence d'oxygène pour offrir de bonnes performances. La matrice utilisée ici est principalement de l'azote. Elle contient cependant environ 1 % d' O_2 en volume du fait de la séparation imparfaite de l'air dans le générateur d'azote. D'autre part, les conditions aérodynamiques sont moins favorables pour le CAI à cause de ses dimensions plus grandes (pellets de 3×7 mm – Tableau 14) par rapport aux autres adsorbants, comme cela a été mentionné au Chapitre 2, § II. Il existe donc probablement des chemins préférentiels dans l'écoulement (mauvais agencement des pellets et faible compactage).

La courbe de percée obtenue pour la Z présente une pente légèrement plus faible que celle du CAI jusqu'à $t = 4$ h. Ensuite, une augmentation progressive mais beaucoup plus lente du rapport $C_{H_2S_sortie}/C_{H_2S_entrée}$ est constatée. Cette observation ne peut, *a priori*, pas s'expliquer par des mécanismes de physisorption seule. Des réactions chimiques pourraient avoir lieu et être catalysées par la présence d'aluminium (14 % en masse) et de sodium (10 % en masse) dans la composition de la Z, comme le montre l'analyse élémentaire (Tableau 15). La longue transition entre la percée et la saturation (après 70 h d'essai, $C_{H_2S_sortie}/C_{H_2S_entrée} = 0,6$ seulement) traduit une cinétique d'adsorption lente. La courbe de percée semble caractéristique d'une adsorption limitée par les transferts de masse [Truong et Abatzoglou, 2005]. Le duplicat réalisé avec la Z montre une bonne répétabilité de l'expérience.

| Adsorbant | T_{amb_moy} (°C) | Hauteur de lit (cm) | Quantité adsorbée en fin d'expérience | | |
|-----------|------------------------|------------------------|--|---------------------------------------|---------------------------------------|
| | | | Analyses GC | | Contenu en soufre total ^b |
| | | | ($mg_{H_2S}/g_{adsorbant}$) ^a | ($mg_s/g_{adsorbant}$) ^a | ($mg_s/g_{adsorbant}$) ^c |
| CA | 17 | 4,0 | 7,8* | 7,3* | 7,7* |
| GS | 17 | 2,8 | 0* | 0* | – |
| Z | 23 | 2,7 | 133 | 125 | 126,1 |
| CAI | 19 | 4,1 | 50 | 47 | 56,7 |

^a quantité adsorbée par gramme d'adsorbant vierge

^b limite de détermination = 0,01 % ; incertitude : < 1 % si $S_{tot} > 5$ %, < 2 % si $S_{tot} > 1$ %, < 5 % si $S_{tot} > 0,2$ %

^c quantité adsorbée par gramme d'adsorbant après adsorption

* saturation

Tableau 20 : Quantités d' H_2S adsorbées en fin d'expérience
 $m_{adsorbant} = 10$ g ; $C_{H_2S_entrée} = 80 \pm 2$ ppmv ; matrice N_2 ; débit = 4 NL/min ; T_{amb} ; P_{atm}

Dans le Tableau 20, les quantités d'H₂S adsorbées déterminées à partir des analyses GC sont exprimées en mg_{H₂S}/g_{adsorbant}. Elles sont également converties en mg_S/g_{adsorbant} pour comparaison avec les quantités adsorbées calculées par bilan matière à partir des mesures de soufre total avant et après adsorption (cf. Chapitre 2, § II.2). La comparaison des résultats est néanmoins délicate car la référence n'est pas identique. En effet, les analyses GC se rapportent à la masse d'adsorbant vierge introduite dans la colonne alors que le contenu en soufre total est calculé par rapport à la masse d'échantillon après adsorption. Toutefois, le recoupement entre les deux méthodes est plutôt satisfaisant. L'écart relatif entre les valeurs obtenues avec les deux méthodes de mesure est de l'ordre de 20 % pour le CAI, 5 % pour le CA et 1 % pour la Z. Ces résultats suggèrent la formation d'espèces fortement liées pendant le processus d'adsorption, puisqu'aucune désorption d'H₂S ne semble s'être produite pendant le broyage précédant l'analyse du soufre total.

La méthode par pesée n'est pas adaptée dans le cas d'H₂S, probablement à cause de la forte réactivité de la molécule. En effet, dans le cas du CA et du CAI, une perte de masse est mesurée en fin d'essai d'adsorption alors que de l'H₂S a été retenu. Au contraire, pour Z, la masse adsorbée déterminée par pesée (215 mg/g) est supérieure de 60 % par rapport à la masse d'H₂S adsorbée déterminée par GC (133 mg_{H₂S}/g_Z).

Le phénomène de réaction chimique est attendu pour le CAI puisqu'il s'agit de son principe d'action. Lors de la réaction, il peut y avoir formation de produits non piégés par l'adsorbant et évacués vers l'évent, ce qui conduit globalement à une perte de masse. En particulier, de l'eau peut être formée par réaction entre H₂S et l'imprégnant généralement basique du CAI. Par exemple, dans le cas d'utilisation d'hydroxyde de potassium comme imprégnant, la réaction acido-basique mise en jeu s'écrit suivant l'équation (19) [Chottier, 2011] :



L'eau ainsi formée est probablement très peu retenue par le CAI peu hydrophile (cf. IV.6.1) ; elle est alors entraînée par le gaz sec circulant dans la colonne et éliminée vers l'évent.

Bien que le phénomène de chimisorption ne soit pas particulièrement attendu pour le CA, cet adsorbant semble présenter un comportement similaire à celui du CAI.

Pour la Z, un phénomène de réaction avec formation d'eau est aussi envisagé ; dans ce cas, l'eau produite est probablement retenue par la Z hydrophile (cf. Chapitre 4).

Il est intéressant de remarquer que parmi les quatre adsorbants testés, le seul ayant des propriétés acides est le GS (pH du lixiviat = 2,5 – Tableau 17), qui ne retient pas du tout l'H₂S. Les trois autres adsorbants (CA, CAI et Z) retiennent plus ou moins bien l'H₂S. Ce résultat pourrait être expliqué par les propriétés alcalines de ces adsorbants, qui jouent un rôle dans la dissociation d'H₂S (cf. Chapitre 4, § II.1.3).

En conclusion, **sur gaz sec, la zéolithe présente une capacité d'adsorption d'H₂S supérieure à celle des autres adsorbants**. Le CAI, pourtant dédié à l'élimination d'H₂S, est moins efficace qu'attendu, probablement à cause des conditions aérodynamiques et d'humidité (cf. IV.6.2b) défavorables, mais reste meilleur que le CA. Dans la littérature [Bagreev et Bandosz, 2002a ; Spiegel et Preston, 2003b ; Cosoli et al., 2008 ; Abatzoglou et Boivin, 2009 ; Micoli et al., 2014], de bonnes performances d'épuration d'H₂S sont également obtenues pour les Z et les CAI (Chapitre 1, § II.3.2).

II.2. D4

Les courbes de percée obtenues avec CA, GS et Z (10 g) lors de l'épuration du D4 (C_{D4_entrée} = 30 ppmv en matrice N₂) ont été tracées (Figure 23) et les quantités de D4 adsorbées évaluées (Tableau 21). Le test d'adsorption avec le GS a été conduit jusqu'à saturation alors que les expériences avec le CA et la Z ont été arrêtées légèrement avant. Précisons que dans la plupart des études relatives à l'adsorption des siloxanes dans des gaz synthétiques [Schweigkofler et Niessner, 2001 ; Finocchio et al., 2009 ; Matsui et Imamura, 2010], les concentrations en siloxanes sont élevées comparées à celles

des biogaz réels (Chapitre 1, § II.4.3). En effet, d'une part, il est difficile de maintenir une faible concentration en siloxane stable, et d'autre part, de fortes teneurs permettent d'atteindre la saturation des adsorbants plus rapidement. La concentration utilisée dans cette étude est représentative des teneurs maximales en COVSi mesurées dans les biogaz.

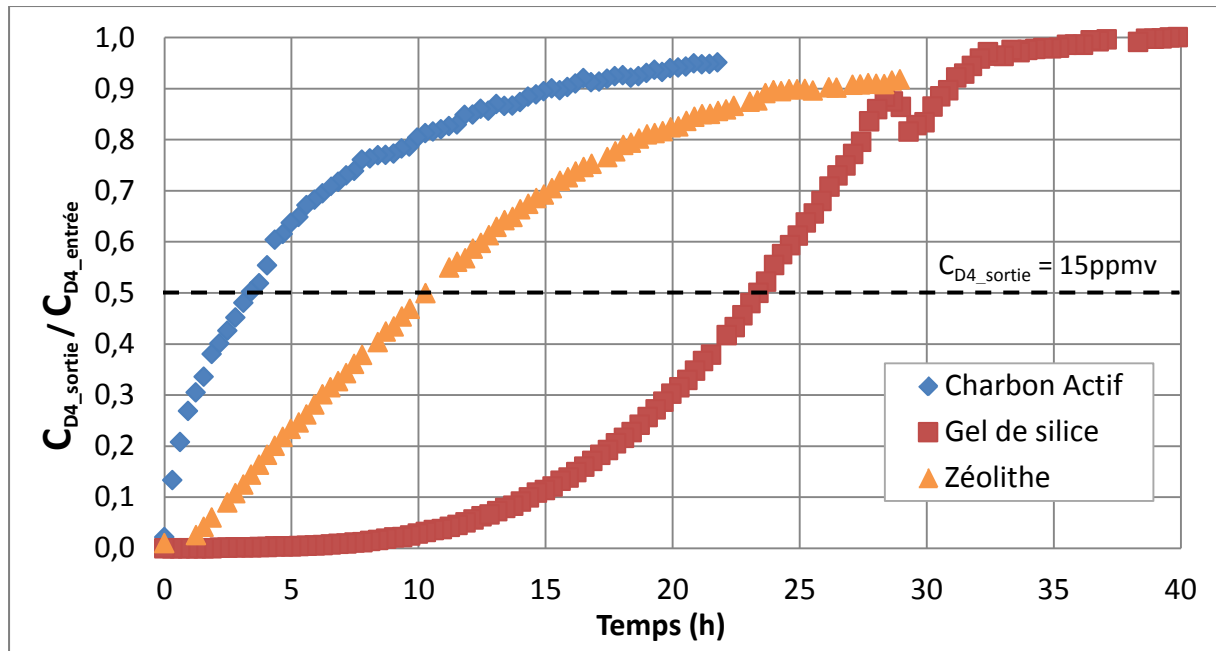


Figure 23 : Courbes de percée pour D4

$m_{\text{adsorbant}} = 10 \text{ g}$; $C_{D4_entrée} = 30 \text{ ppmv} \pm 2 \text{ ppmv}$; matrice N_2 ; débit = 4 NL/min ; T_{amb} ; P_{atm}

Deux formes de courbes de percée se distinguent : CA et Z d'une part, avec une percée immédiate et une augmentation progressive du rapport C_{D4_sortie} sur $C_{D4_entrée}$ jusqu'à 1, GS de l'autre, avec une forme caractéristique en « S » entre la percée et la saturation. Ces différences d'allure indiquent que les mécanismes d'adsorption dépendent de la nature de l'adsorbant, avec une épaisseur du front d'adsorption probablement plus faible dans le cas du couple GS + D4.

Avec une masse de 10 g de GS, la percée (prise à $C_{D4_sortie}/C_{D4_entrée} = 0,01$) apparaît après 7 h et la concentration critique de 15 ppmv en sortie de traitement ($C_{D4_sortie}/C_{D4_entrée} = 0,5$) est atteinte après plus de 23 h. La concentration reste inférieure à 1 ppmv pendant plus de 10 h. En revanche, pour le CA et la Z, le seuil de 15 ppmv est atteint en 4 h et 10 h respectivement. Les percées prématurées peuvent, de même que pour H_2S , probablement s'expliquer par les faibles hauteurs de lit d'adsorbant (Tableau 21) par rapport aux épaisseurs des fronts d'adsorption, et par les temps de contact courts entre molécules d'adsorbat et lit d'adsorbant (0,2-0,3 s). La rupture dans la courbe de percée du GS après 29 h d'essai correspond à une discontinuité de la concentration en D4 dans l'alimentation.

Les quantités de D4 adsorbées, consignées dans le Tableau 21, ont été déterminées en fin d'expérimentation par l'intermédiaire des deux méthodes (« GC » et « pesée ») présentées dans le paragraphe I. Les capacités d'adsorption obtenues par pesée sont légèrement supérieures. Cela pourrait être dû à des incertitudes sur les mesures ou à un phénomène de co-adsorption de l'azote induisant une surestimation. Afin de valider cette seconde hypothèse, des essais d'adsorption similaires ont été réalisés avec de l'azote pur. Par pesée, la capacité d'adsorption de l'azote par la zéolithe a été estimée à environ $10 \text{ mg}_{N_2}/\text{g}_Z$, mais aucune preuve de l'adsorption de N_2 par le CA et le GS n'a pu être mise en évidence. En effet, pour ces deux adsorbants, une perte de masse est mesurée, probablement à cause de la déshumidification des matériaux par le passage du gaz sec. Rappelons que la méthode « GC » peut induire une sous-estimation des quantités adsorbées du fait des difficultés d'étalonnage évoquées au Chapitre 2, § III.3.2b.

| Adsorbant | T_{amb_moy} (°C) | Hauteur de lit (cm) | Quantité adsorbée (mg _{D4} /g _{adsorbant}) | | $C_{D4_sortie}/C_{D4_entrée}$ en fin d'expérience |
|-----------|------------------------|------------------------|--|-------|--|
| | | | GC | Pesée | |
| CA | 26 | 4,2 | 52 | 53 | 0,95 |
| Z | 27 | 2,8 | 113 | 139 | 0,92 |
| GS | 27 | 2,8 | 216* | 259* | 1 |

*saturation

Tableau 21 : Quantités de D4 adsorbées en fin d'expérience

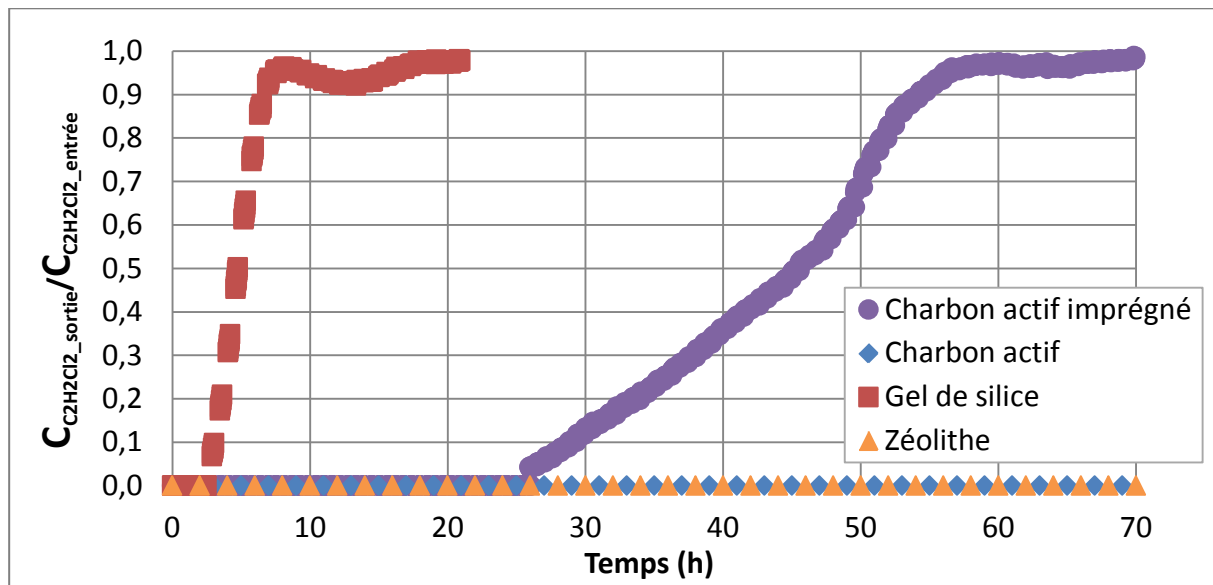
 $m_{adsorbant} = 10 \text{ g}$; $C_{D4_entrée} = 30 \text{ ppmv} \pm 2 \text{ ppmv}$; matrice N_2 ; débit = 4 NL/min ; T_{amb} ; P_{atm}

Les quantités de D4 adsorbées déterminées en fin d'expérimentation sont respectivement de 52-53 mg_{D4}/g_{CA}, 113-139 mg_{D4}/g_Z et 216-259 mg_{D4}/g_{GS}. **Ces essais permettent de conclure que les performances d'adsorption du D4 sont significativement meilleures avec le GS**, majoritairement constitué de silicium et d'oxygène (85,3 % en masse de SiO₂ – Tableau 15). Ainsi, les liaisons siloxanes (Si-O-Si) et groupements silanols (Si-OH) en surface du GS ont vraisemblablement une affinité pour les composés de la même famille (dont D4 fait partie). Varaprath et al. [2006] indiquent d'ailleurs une forte affinité du silicium pour l'oxygène. La capacité d'adsorption déterminée pour le GS est comparable avec les données de la littérature [Schweigkofler et Niessner, 2001 ; Finocchio et al., 2009 ; Matsui et Imamura, 2010 ; Oshita et al., 2010] (Chapitre 1, § II.4.3).

II.3. C₂H₂Cl₂

Des essais similaires avec C₂H₂Cl₂ ont été réalisés par le CRIGEN avec une concentration d'environ 9 ppmv en matrice 60 % CH₄/40 % CO₂. Le C₂H₂Cl₂ a été analysé au moyen d'un micro-GC CP490 (Agilent Technologies) équipé d'une colonne capillaire en silice fondue CP-SIL 5 CB (4 m, sans backflush, PDMS – Agilent Technologies) reliée à un micro-détecteur à conductivité thermique. En plus des trois adsorbants destinés à l'affinage, le CAI, *a priori* dédié à la désulfuration, a également été testé. Les courbes de percée obtenues à hauteur de lit constante (10 cm) pour chaque adsorbant (environ 30 g) sont montrées sur la Figure 24.

Les essais d'adsorption avec le GS et le CAI ont été menés jusqu'à saturation, atteinte après 8 h et 56 h respectivement. La percée est observée après 3 h pour le GS et après 26 h pour le CAI. Le seuil critique des 5 ppmv est atteint après 5 h et 47 h respectivement pour le GS et le CAI. Les expériences avec le CA et la Z ne présentent pas de percée après 93 h et 146 h respectivement.

Figure 24 : Courbes de percée pour C₂H₂Cl₂ $m_{adsorbant} \approx 30 \text{ g}$; $C_{C2H2Cl2_entrée} \approx 9 \text{ ppmv}$; matrice CH₄/CO₂ ; débit = 4,2 NL/min ; T_{amb} ; $P = 1,8 \text{ bar}$

II Sélection des adsorbants adaptés à l'élimination de chaque polluant

Les quantités de $C_2H_2Cl_2$ adsorbées calculées à partir de la méthode « GC » sont données dans le Tableau 22. Le GS est l'adsorbant le moins efficace pour l'élimination de $C_2H_2Cl_2$ avec la plus faible capacité d'adsorption à saturation : $1,5 \text{ mg}_{C_2H_2Cl_2}/g_{GS}$. **Ces tests permettent de conclure que la Z et le CA présentent les meilleures performances pour l'élimination de $C_2H_2Cl_2$.** En effet, avec moins de 30 g d'adsorbant, la percée n'est pas atteinte après plus de 4 jours d'épuration en continu. Les quantités adsorbées en fin d'expérience sont de $41 \text{ mg}_{C_2H_2Cl_2}/g_{CA}$ et $50 \text{ mg}_{C_2H_2Cl_2}/g_Z$.

| Adsorbant | Masse (g) | Hauteur de lit (cm) | Quantité adsorbée ($\text{mg}_{C_2H_2Cl_2}/g_{\text{adsorbant}}$) |
|-----------|-----------|---------------------|---|
| CA | 21,9 | 10 | 41 [♦] |
| GS | 33,5 | 10 | 1,5* |
| Z | 28,9 | 10 | 50 [♦] |
| CAI | 26,6 | 10 | 16* |

* saturation ♦ percée non atteinte

Tableau 22 : Quantités de $C_2H_2Cl_2$ adsorbées en fin d'expérience
 $m_{\text{adsorbant}} \approx 30 \text{ g}$; $C_{C_2H_2Cl_2, \text{entrée}} \approx 9 \text{ ppmv}$; matrice CH_4/CO_2 ; débit = $4,2 \text{ NL/min}$; T_{amb} ; $P = 1,8 \text{ bar}$

L'étude de ce composé, réalisée au CRIGEN, n'est pas plus approfondie par la suite.

II.4. Synthèse

La Figure 25 résume les quantités adsorbées en fin d'expérience. Ces quantités ainsi que les temps critiques pour atteindre les seuils de tolérance du reformeur sont fortement dépendants du couple adsorbat/adsorbant.

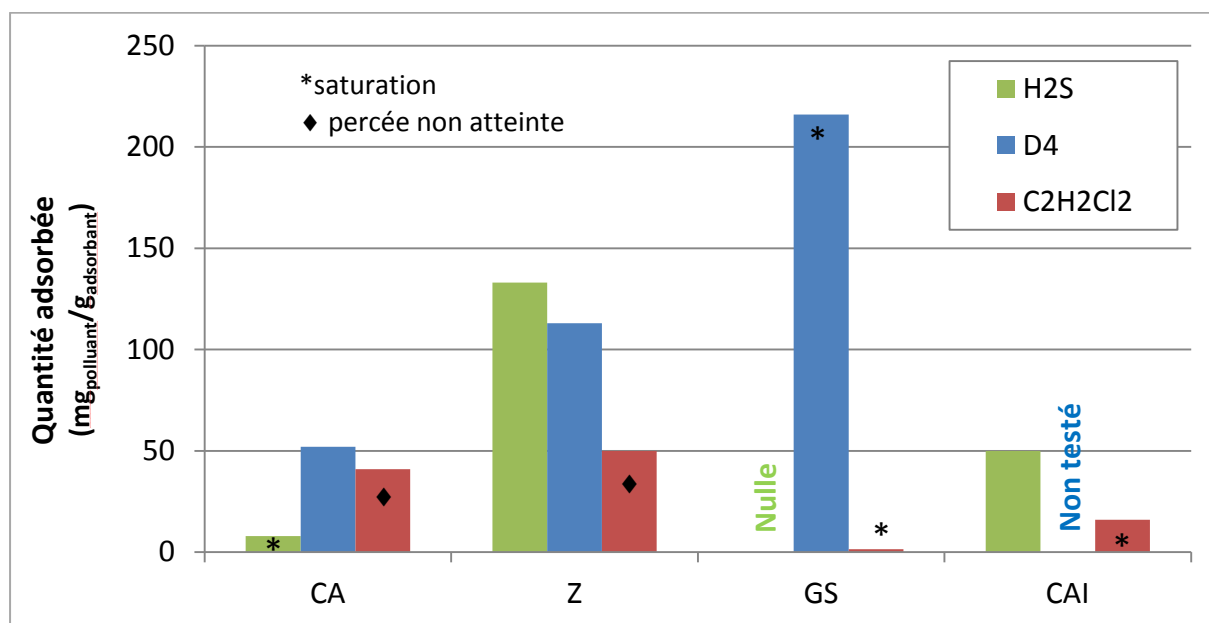


Figure 25 : Synthèse des quantités adsorbées en fin d'expérience pour chaque couple adsorbat/adsorbant
 (pour H_2S et D_4 : $m_{\text{adsorbant}} = 10 \text{ g}$ et matrice N_2 ; pour $C_2H_2Cl_2$: $m_{\text{adsorbant}} = 30 \text{ g}$ et matrice CH_4/CO_2)

Au vu de ces premiers résultats, **une combinaison d'adsorbants semble nécessaire** pour épurer correctement les trois familles de composés cibles du biogaz. **Le GS présente les meilleures performances pour l'élimination du D_4** avec une capacité d'adsorption (à saturation) de $216\text{--}259 \text{ mg}_{D_4}/g_{GS}$. Au contraire, **la Z semble plus appropriée pour l'épuration d' H_2S** avec une capacité d'adsorption supérieure à $133 \text{ mg}_{H_2S}/g_Z$. **Le CA et la Z sont les plus prometteurs pour l'élimination du $C_2H_2Cl_2$** puisqu'aucune percée n'est observée après respectivement 93 h et 146 h d'expérimentation,

correspondant à des capacités d'adsorption supérieures à $41 \text{ mg}_{\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2}/\text{g}_{\text{CA}}$ et $50 \text{ mg}_{\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2}/\text{g}_Z$. Les conclusions de l'étude mono-polluant sont schématisées sur la Figure 26.

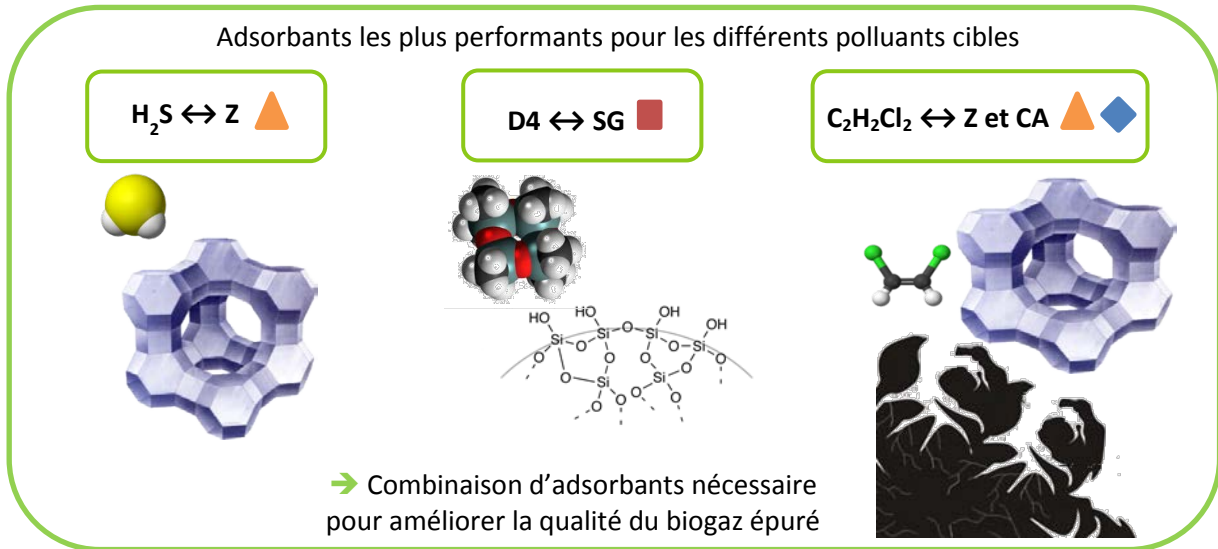


Figure 26 : Schéma de synthèse de l'étude mono-polluant (gaz sec)

III. Evaluation des coefficients de transfert de masse externe

Comme présenté dans la partie bibliographique (Chapitre 1, § II.1.2), l'adsorption est régie par différents types de transfert de masse (diffusion externe et interne notamment). Le coefficient de transfert externe est plus facilement estimable.

Afin d'essayer d'expliquer les allures différentes des courbes de percée pour les couples adsorbat/adsorbant étudiés au laboratoire, les coefficients de transfert de masse pour la diffusion externe (gaz-solide) ont été évalués en utilisant l'équation (20) :

$$k_D = \frac{Sh \times D_{\text{polluant-N}_2}}{d_p} \quad (20)$$

Avec le nombre de Sherwood (Sh) défini par la corrélation de Wakao et Funazkri (21) [Ruthven, 1984] (d'autres corrélations existent) :

$$Sh = 2,0 + 1,1 \times Re^{0,6} Sc^{1/3} \quad \text{pour } 3 < Re < 10^4 \quad (21)$$

Les nombres de Reynolds (Re) et Schmidt (Sc) sont donnés par (22) et (23):

$$Re = \frac{\rho_{\text{N}_2} u_{\text{vide}} d_p}{\mu_{\text{N}_2}} \quad (22)$$

$$Sc = \frac{\mu_{\text{N}_2}}{\rho_{\text{N}_2} D_{\text{polluant-N}_2}} \quad (23)$$

Les concentrations en polluants étant très faibles, les propriétés du mélange sont assimilées à celles de N_2 . Ainsi, Re et Sc sont calculés à partir des propriétés du polluant et de la matrice N_2 prises à 1 atm et 25°C , et des données géométriques du système :

$\rho_{\text{N}_2} = 1,15 \text{ kg/m}^3$, masse volumique de l'azote estimée en utilisant le modèle de Peng-Robinson à l'aide du logiciel Hysys,

$\mu_{\text{N}_2} = 1,83 \times 10^{-5} \text{ Pa.s}$, viscosité dynamique de l'azote,

d_p , diamètre moyen des particules d'adsorbant (Tableau 14) en m,

u_{vide} , vitesse du gaz en fût vide en m/s,

$D_{\text{polluant-N}_2}$, coefficient de diffusion moléculaire du polluant dans la matrice N_2 en m^2/s .

Le coefficient de diffusion moléculaire $D_{H_2S-N_2}$ est estimé à partir de la corrélation (24) de Fuller et al. [Perry et Green, 2008].

$$D_{H_2S-N_2} = \frac{10^{-5} T^{1,75} \sqrt{\frac{1}{M_{N_2}} + \frac{1}{M_{H_2S}}}}{P \left(V_{N_2}^{1/3} + V_{H_2S}^{1/3} \right)^2} = 1,7 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s} \quad (24)$$

Avec,

$T = 298 \text{ K}$, la température,

$M_{N_2} = 28,0 \text{ g/mol}$, la masse molaire de N_2 ,

$M_{H_2S} = 34,1 \text{ g/mol}$, la masse molaire d' H_2S ,

$V_{N_2} = 18,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$, le volume atomique de diffusion de N_2 ,

$V_{H_2S} = 2V_H + V_S = 27,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$, le volume atomique de diffusion de H_2S (V_H et V_S étant les volumes atomiques de diffusion respectivement de H et S).

Pour évaluer le coefficient de diffusion moléculaire $D_{D_4-N_2}$, la corrélation de Fuller et al. ne peut pas être utilisée car le volume atomique de diffusion du D4 n'est pas recensé dans les tables, ni celui du Si. $D_{D_4-N_2}$ est alors estimé en utilisant la relation de Chapman-Enskog (25) [Ruthven, 1984 ; Perry et Green, 2008 ; Boulinguez, 2010].

$$D_{D_4-N_2} = \frac{1,858 \times 10^{-7} T^{3/2} \sqrt{\frac{1}{M_{N_2}} + \frac{1}{M_{D_4}}}}{P \Omega_D \sigma_{D_4-N_2}^2} = 4,0 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s} \quad (25)$$

Avec,

$P = 1 \text{ atm}$, la pression,

$T = 298 \text{ K}$, la température,

$M_{N_2} = 28,0 \text{ g/mol}$, la masse molaire de l'azote,

$M_{D_4} = 296,6 \text{ g/mol}$, la masse molaire du D4,

Ω_D , l'intégrale de la diffusion par collision (-),

$\sigma_{D_4-N_2}$, la longueur caractéristique du mélange binaire (Å).

Ω_D est définie par la relation empirique (26). Notons que d'autres expressions empiriques sont possibles.

$$\Omega_D = \left(44,54 T^{*-4,909} + 1,911 T^{*-1,575} \right)^{0,10} \quad (26)$$

Où,

T^* est la grandeur énergétique de collision (-) donnée par l'équation (27).

$$T^* = \frac{k_B T}{\varepsilon_{D_4-N_2}} \quad (27)$$

Et,

$k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, la constante de Boltzmann,

$$\varepsilon_{D_4-N_2} = \sqrt{\varepsilon_{D_4} \varepsilon_{N_2}} \quad (28)$$

Avec,

ε_i , l'énergie caractéristique de Lennard-Jones du composé i (-), calculée à partir de l'expression (29). D'autres corrélations sont également possibles.

$$\varepsilon_i = 0,75k_B T_{Ci} \quad (29)$$

Où, T_{Ci} est la température critique du composé i : $T_{CN_2} = 126,2$ K et $T_{CD_4} = 586,5$ K [Young, 1972 ; McLure et Neville, 1982].

De plus, $\sigma_{D_4-N_2}$ est donnée par la relation (30),

$$\sigma_{D_4-N_2} = \frac{\sigma_{D_4} + \sigma_{N_2}}{2} \quad (30)$$

Avec σ_i défini par (31). De même, d'autres corrélations sont possibles.

$$\sigma_i = 2,44 \left(\frac{T_{Ci}}{P_{Ci}} \right)^{1/3} \quad (31)$$

Où, P_{Ci} est la pression critique du composé i : $P_{CN_2} = 33,5$ atm et $P_{CD_4} = 13,2$ atm [Young, 1972 ; McLure et Neville, 1982].

Finalement, $D_{D_4-N_2}$ est estimé à $4,0 \times 10^{-6}$ m²/s dans les conditions expérimentales. Cette valeur est cohérente avec celle donnée par Park et al. [1987] dans l'air ($D_{D_4-air} = 3,29 \times 10^{-6}$ m²/s).

Les coefficients de transfert de masse externe (k_D) ont ainsi été estimés à 25°C dans les conditions de référence pour chaque couple adsorbat/adsorbant étudié (Tableau 23). Pour un polluant donné, les valeurs de k_D sont du même ordre de grandeur quel que soit l'adsorbant ; le seul paramètre qui varie d'un adsorbant à l'autre est le diamètre moyen des particules. Aussi, les comportements différents constatés entre les adsorbants ne peuvent pas s'expliquer par des résistances au transfert de masse externe différentes. Le transfert de masse externe est environ trois fois plus lent pour D4 que pour H₂S, probablement parce que la taille de la molécule de D4 est plus importante.

| | H ₂ S dans N ₂ | | | | D4 dans N ₂ | | |
|---|--------------------------------------|-------|-------|-------|------------------------|-------|-------|
| $D_{\text{polluant-N}_2}$ (m ² /s) | $1,7 \times 10^{-5}$ | | | | $4,0 \times 10^{-6}$ | | |
| Adsorbant | Z | GS | CA | CAI | Z | GS | CA |
| k_D (m/s) | 0,069 | 0,070 | 0,051 | 0,056 | 0,024 | 0,024 | 0,018 |

Tableau 23 : Estimation des coefficients de diffusion moléculaire et coefficients de transfert de masse externe à 25°C et 1 atm pour chaque couple adsorbat/adsorbant étudié

IV. Etude paramétrique

Les performances dans les conditions de référence étant connues, l'étude paramétrique cherche à identifier les paramètres d'influence sur l'efficacité du traitement. Les facteurs prépondérants devront être optimisés pour un dimensionnement pilote du système, afin d'améliorer son efficacité sur le terrain. Cette étude paramétrique est réalisée en priorité sur les couples adsorbat/adsorbant les plus prometteurs (Z + H₂S et GS + D4), mais n'exclut pas l'examen d'autres couples.

IV.1. Hauteur de lit

Les dimensions de la colonne étant fixées, il est possible de jouer sur la masse d'adsorbant ($m_{\text{adsorbant}}$) pour modifier la hauteur de lit (h_{lit}). Il est à noter que, le diamètre de la colonne et le débit (donc la vitesse) de gaz étant inchangés, les 3 paramètres suivants varient en même temps : masse d'adsorbant, hauteur de lit et temps de contact adsorbat/adsorbant. Par conséquent, il n'est pas toujours aisé de dissocier l'influence de chacun de ces paramètres. L'influence de la hauteur de lit a été étudiée pour H₂S et D4. Les courbes de percée sont comparées pour des masses d'adsorbant

pouvant varier de 5 g à 50 g. Les temps de contact correspondants restent relativement faibles (Tableau 24 et Tableau 25) mais sont compris dans la gamme de 0,1 à 5 s généralement préconisée [Le Cloirec, 2003].

IV.1.1. H₂S

Les courbes de percée obtenues avec H₂S sont représentées sur la Figure 27 pour le CA (10 et 30 g) et sur la Figure 28 pour la Z (5, 10, 30 et 50 g). En triplant la masse d'adsorbant (de 10 à 30 g), la percée n'est plus immédiate et la forme caractéristique en « S » de la courbe de percée se dessine, avec une augmentation plus lente du rapport $C_{H_2S_sortie}/C_{H_2S_entrée}$. Avec 30 g, le seuil critique de 1 ppmv d'H₂S (tolérance du reformeur en présence de composés chlorés) est atteint après 1,3 h et 48 h respectivement pour le CA et la Z au lieu de quelques minutes (Tableau 24). Pour une masse d'adsorbant inférieure ou égale à 10 g, la hauteur de lit est probablement insuffisante par rapport à l'épaisseur du front d'adsorption. Notons qu'avec 50 g de zéolithe, la rétention est encore totale après 128 h de test.

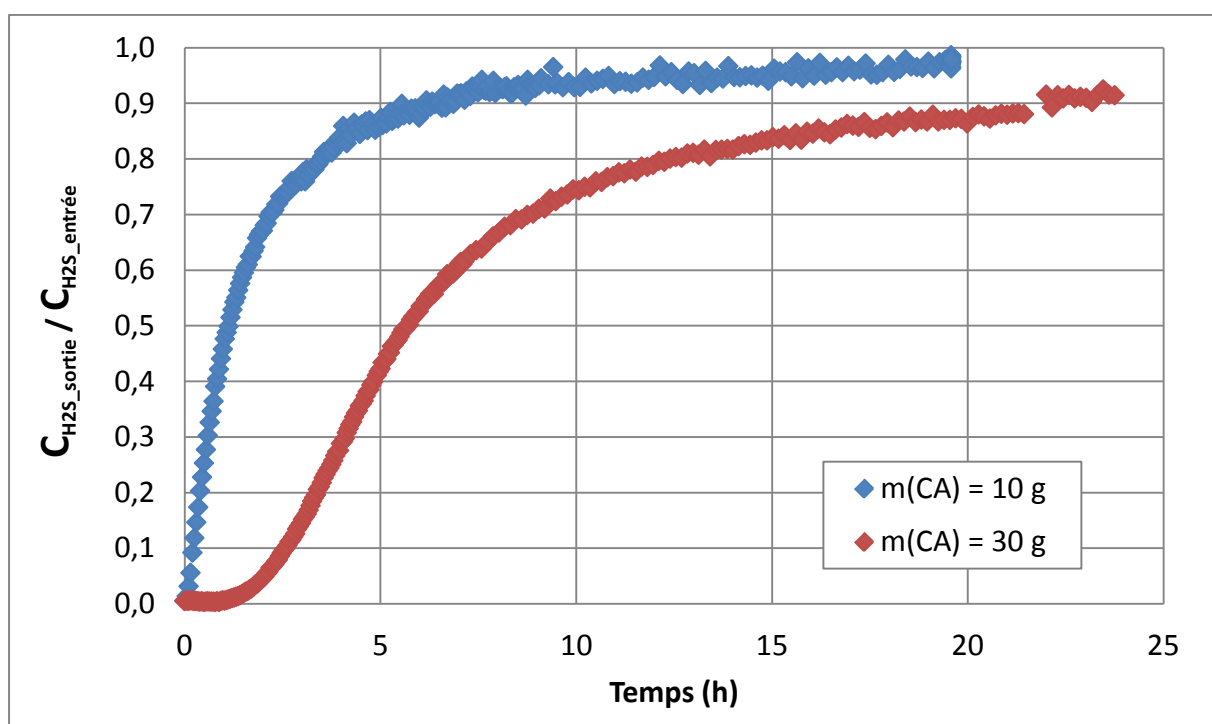


Figure 27 : Courbes de percée du CA pour H₂S – Influence de la hauteur de lit et de la masse de CA
 $C_{H_2S_entrée} = 80 \text{ ppmv} \pm 2 \text{ ppmv}$; matrice N₂ ; débit = 4 NL/min ; T_{amb} ; P_{atm}

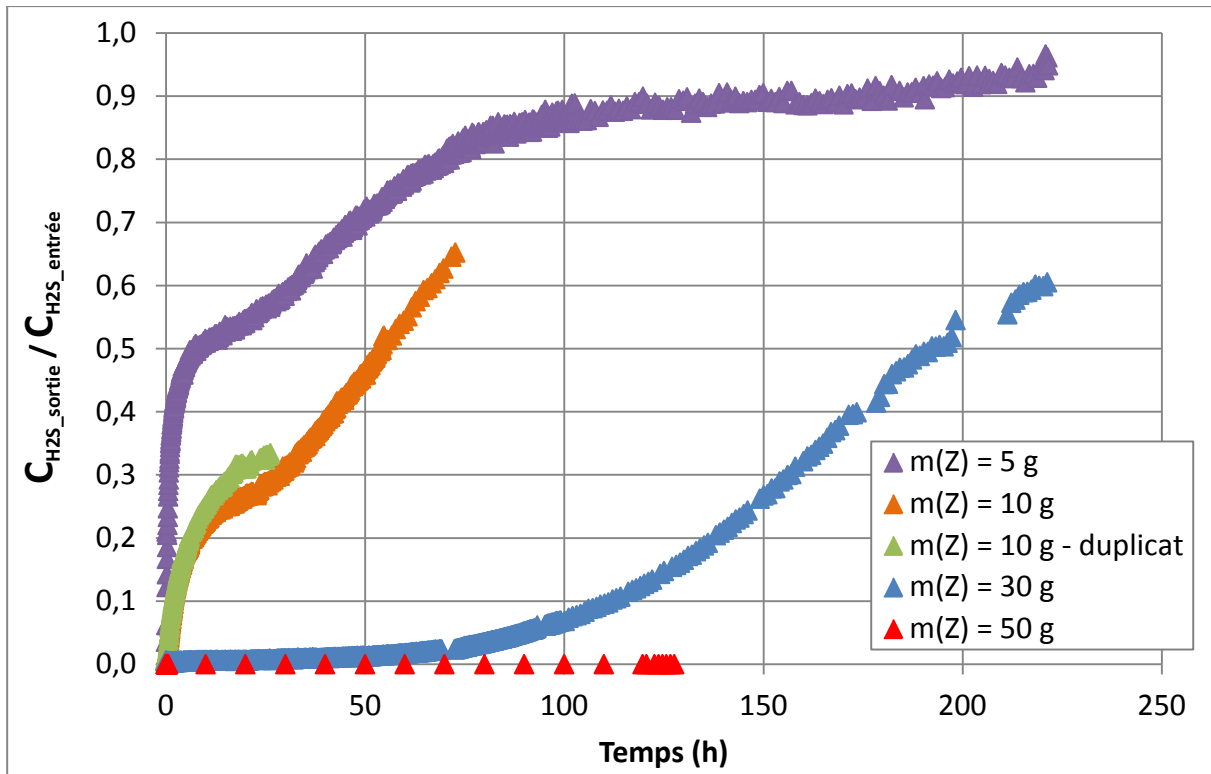


Figure 28 : Courbes de percée de la Z pour H₂S – Influence de la hauteur de lit et de la masse de Z

$C_{H_2S_entrée} = 80 \text{ ppmv} \pm 2 \text{ ppmv}$; matrice N₂ ; débit = 4 NL/min ; T_{amb} ; P_{atm}

A débit de gaz et concentration en polluant constants, l'augmentation de la masse permet, par la multiplication du nombre de sites actifs, de repousser l'arrivée du seuil de concentration critique en sortie de traitement. Ainsi, la fréquence de remplacement (ou éventuellement de régénération) de l'adsorbant peut être diminuée. Toutefois, la « configuration » (rapport section de colonne – hauteur de lit) n'est pas anodine dans l'apparition de la percée. La Figure 29 représente l'évolution du temps critique pour atteindre le seuil $C_{H_2S_sortie} = 1 \text{ ppmv}$ en fonction de la masse de zéolithe introduite dans la colonne. Cette durée n'est pas proportionnelle à la masse : une masse triplée ne donne pas un temps critique simplement multiplié par trois mais beaucoup plus long.

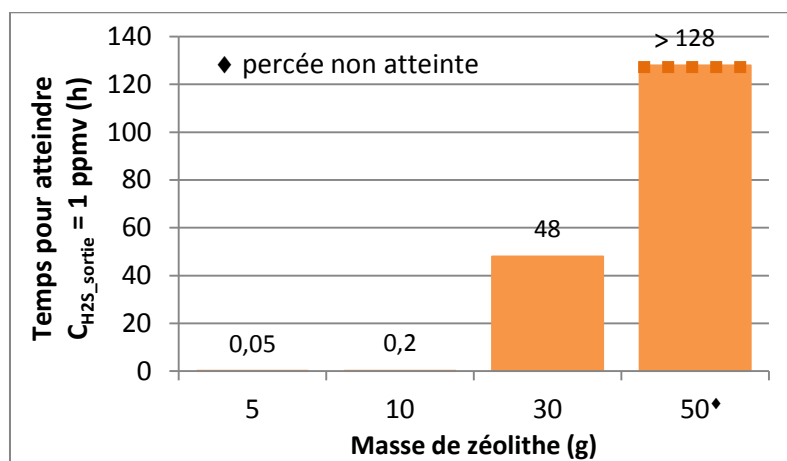


Figure 29 : Evolution du temps pour atteindre le seuil critique de 1 ppmv d'H₂S dans le gaz épuré en fonction de la masse de zéolithe

Il semble donc que la hauteur de lit exerce également une influence sur la quantité adsorbée au seuil de 1 ppmv_{H₂S}. Elle est d'environ 0,6 mg_{H₂S}/g_Z pour une masse de Z de 10 g (hauteur de lit de 2,7 cm) et de 46 mg_{H₂S}/g_Z pour une masse de 30 g (hauteur de lit de 8,7 cm) (Tableau 24). Une hauteur de lit

bien supérieure à l'épaisseur du front d'adsorption permet probablement une meilleure saturation des couches d'adsorbant situées en amont du front. Même avec une hauteur de lit plus importante, c'est-à-dire un temps de contact amélioré, l'allure de la courbe de percée est toujours caractéristique d'une adsorption contrôlée par les transferts de masse : le processus n'est pas instantané [Truong et Abatzoglou, 2005].

En supposant que le front d'adsorption conserve la même épaisseur et se déplace à la même vitesse quelle que soit la hauteur de lit (masse), la pente de la courbe de percée devrait être constante. Or, la pente est plus faible lorsque la hauteur de lit augmente (divisée par 1,5 en passant de 10 g à 30 g de Z par exemple). Cela pourrait signifier que l'épaisseur du front d'adsorption est alors plus grande, synonyme d'une dispersion axiale plus importante.

| Adsorbant | Charbon actif (CA) | | Zéolithe (Z) | | | |
|---|--------------------|------|--------------|-----|-----|--------------------|
| Masse (g) | 10 | 30 | 5 | 10 | 30 | 50 |
| T_{amb_moy} (°C) | 17 | 23 | 22 | 23 | 22 | 24 |
| Hauteur de lit (cm) | 4,0 | 11,8 | 1,3 | 2,7 | 8,7 | 14,4 |
| Temps de contact (s) | 0,3 | 0,9 | 0,1 | 0,2 | 0,6 | 1 |
| Temps pour atteindre $C_{H_2S_sortie} = 1$ ppmv (h) | 0 | 1,3 | ≈ 0 | 0,2 | 48 | > 128 [♦] |
| Quantité adsorbée à $C_{H_2S_sortie} = 1$ ppmv ($mg_{H_2S}/g_{adsorbant}$) | 0 | 1,3 | ≈ 0 | 0,6 | 46 | > 75 [♦] |
| Quantité adsorbée à $C_{H_2S_sortie}/C_{H_2S_entrée} = 0,9$ ($mg_{H_2S}/g_{adsorbant}$) | 5,6 | 8,0 | - | - | - | - |
| Quantité adsorbée à $C_{H_2S_sortie}/C_{H_2S_entrée} = 0,5$ ($mg_{H_2S}/g_{adsorbant}$) | 2,4 | 4,6 | 21 | 110 | 163 | - |

$\times 1,4$ $\times 1,9$ $\times 5,2$ $\times 1,5$

♦ percée non atteinte

Tableau 24 : Influence de la masse et de la hauteur de lit sur les performances d'adsorption d'H₂S

$C_{H_2S_entrée} = 80$ ppmv ± 2 ppmv ; matrice N₂ ; débit = 4 NL/min ; T_{amb} ; P_{atm}

Dans le cas du CA, l'expérience étant conduite jusqu'au voisinage de la saturation, il est possible de calculer la quantité d'H₂S adsorbée pour différents ratio $C_{H_2S_sortie}/C_{H_2S_entrée}$ (Tableau 24). Cette quantité adsorbée pour un ratio $C_{H_2S_sortie}/C_{H_2S_entrée}$ fixé montre une différence importante selon la hauteur de lit, surtout si le ratio choisi est faible. Par exemple, en passant d'une hauteur de lit de CA de 4,0 à 11,8 cm (masse de 10 à 30 g), une augmentation de 92 % est observée à $C_{H_2S_sortie}/C_{H_2S_entrée} = 0,5$, alors qu'elle est seulement de 43 % à $C_{H_2S_sortie}/C_{H_2S_entrée} = 0,9$.

Etant donné que les seuils de tolérance sont très faibles pour l'application visée, **une grande hauteur de lit est intéressante, non seulement pour repousser la percée, mais également pour optimiser la quantité adsorbée avant le changement de la charge d'adsorbant.** Finalement, la hauteur de lit, ou le temps de contact, a une influence sur la quantité d'H₂S adsorbée au seuil de tolérance.

IV.1.2. D4

Les courbes de percée du D4 jusqu'à saturation ont été obtenues pour 5, 10 et 20 g de GS (Figure 30). Les hauteurs de lit correspondantes sont comprises entre 1,3 et 5,3 cm (Tableau 25). L'ensemble des courbes présente une forme caractéristique en « S » (toutefois moins marquée pour 5 g de GS) avec une augmentation régulière du ratio $C_{D4_sortie}/C_{D4_entrée}$ jusqu'à 1. Les réplicats montrent une bonne répétabilité. De même que pour H₂S, **plus la hauteur de lit est grande, plus la percée est**

retardée, ce qui est primordial pour les applications où une très faible concentration est requise après traitement.

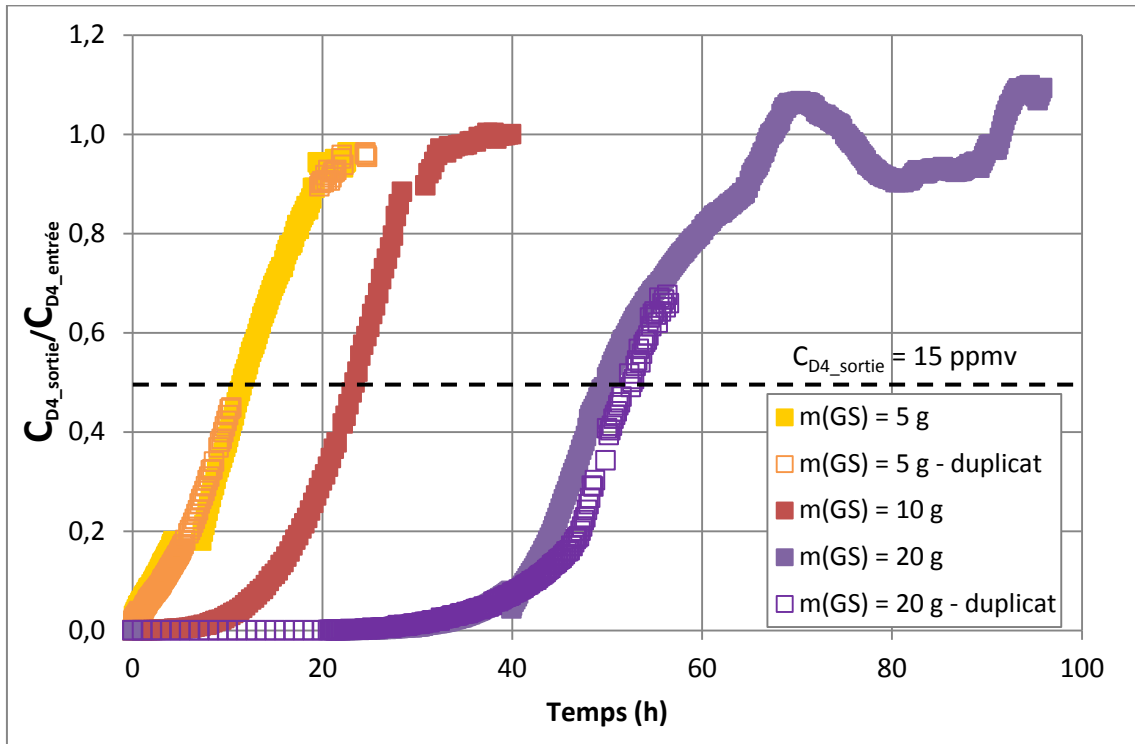


Figure 30 : Courbes de percée du GS pour D4 – Influence de la hauteur de lit et de la masse de GS
 $C_{D4_entrée} = 30 \text{ ppmv} \pm 2 \text{ ppmv}$; matrice N_2 ; débit = 4 NL/min ; T_{amb} ; P_{atm}

De même qu’au paragraphe II.2, considérons une percée définie par $C_{D4_sortie} / C_{D4_entrée} = 1 \%$ pour commenter les résultats.

Avec une masse de 5 g de GS, la percée est immédiate. La hauteur de lit (1,3 cm) est probablement insuffisante par rapport à l’épaisseur du front d’adsorption correspondant à la zone de transfert de masse (Figure 21). Avec une masse de 10 g, la percée a lieu après 7 h. Ainsi, l’épaisseur du front d’adsorption est probablement comprise entre 1,3 et 2,8 cm (Tableau 25). Avec 20 g de GS, la percée apparaît après 27 h d’essai. A partir des données pour 10 g et 20 g de GS, il est possible d’évaluer l’épaisseur du front d’adsorption en considérant la relation linéaire (32), nommée « Bed Depth Service Time », établie par Hutchins [1973] cité par [Brasquet, 1998 ; Delage, 2000].

$$t_p = \frac{q_m}{C_{D4_entrée} u_{vide}} (h_{lit} - z_0) \quad (32)$$

Avec t_p , le temps de percée, en h

$C_{D4_entrée}$ en mg_{D4}/Nm^3

u_{vide} en m/h

h_{lit} en m

q_m , la capacité maximale d’adsorption du lit, en mg_{D4}/m^3_{GS}

z_0 , l’épaisseur du front d’adsorption, en m

Le coefficient directeur de la droite représentant le temps de percée en fonction de la hauteur du lit de GS permet de calculer $q_m = 1,65 \times 10^8 \text{ mg}_{D4}/m^3_{GS}$. Cette valeur correspond à environ $220 \text{ mg}_{D4}/g_{GS}$, ce qui est cohérent avec les capacités d’adsorption expérimentales (Tableau 25). L’ordonnée à l’origine de la droite permet de déduire $z_0 = 2,0 \text{ cm}$. Ce résultat est cohérent avec l’hypothèse émise en début de paragraphe. Cependant, l’analyse n’est menée que sur deux points : il est donc forcément possible d’obtenir une droite ; la relation nécessiterait d’être vérifiée par d’autres essais.

Notons que le temps pour atteindre $C_{D4_sortie}/C_{D4_entrée} = 0,5$ (correspondant au seuil de tolérance de 15 ppmv du reformeur) semble proportionnel à la masse d'adsorbant introduite dans la colonne, ce qui n'est pas le cas pour H_2S (cf. IV.1.1). En effet, il est d'environ 11 h pour 5 g, 23 h pour 10 g et 50 h pour 20 g (Tableau 25).

Un phénomène intéressant est observé à saturation au cours de l'expérience réalisée avec 20 g de GS (Figure 30). En effet, l'essai a été prolongé après saturation et une fluctuation du ratio $C_{D4_sortie}/C_{D4_entrée}$ autour de 1 est constatée. Une période de 24 h est mesurée entre 2 maximums atteints pendant l'après-midi ou deux minimums atteints durant la nuit. Ces fluctuations sont donc liées aux variations journalières de la température ambiante (non régulée pendant les expériences décrites ici). **Une désorption semble avoir lieu lors de l'augmentation de la température.** Ceci est en accord avec les principes de l'adsorption qui est favorisée à basse température. Des variations de concentrations ont également été observées par Parker et al. [2013] lors de l'analyse des siloxanes d'un biogaz d'ISDND. Une concentration plus importante en siloxanes est mesurée quand la température ambiante est plus élevée. Les auteurs expliquent ces variations journalières par l'adsorption des siloxanes dans les conduites de gaz pendant les nuits plus fraîches et leur désorption lors de l'exposition au soleil en journée. Oshita et al. [2010] parviennent à la même conclusion sur un biogaz de STEP. L'influence de la température fait l'objet du paragraphe IV.4.2.

Les capacités d'adsorption du D4 déterminées à partir des analyses GC et par pesée pour les différentes masses de GS testées sont consignées dans le Tableau 25.

| Masse de GS (g) | | 5 | 10 | 20 |
|--|-------|----------|-----|----------|
| T_{amb_moy} (°C) | | 21-23* | 27 | 20-30* |
| Hauteur de lit (cm) | | 1,3 | 2,8 | 5-5,3* |
| Temps de contact (s) | | 0,1 | 0,2 | 0,4 |
| Temps pour atteindre $C_{D4_sortie}/C_{D4_entrée} = 1\%$ (h) | | 0 | 7 | 27 |
| Temps pour atteindre $C_{D4_sortie} = 15$ ppmv (h) | | 11 | 23 | 50-52* |
| Capacité d'adsorption (à saturation) (mg_{D4}/g_{GS}) | GC | 223-222* | 216 | 250-245* |
| | Pesée | 255-249* | 259 | 260-237* |
| Quantité adsorbée (GC) à $C_{D4_sortie} = 15$ ppmv (mg_{D4}/g_{GS}) | | 208-176* | 196 | 233-224* |

* Les deux valeurs correspondent aux duplicats.

Tableau 25 : Influence de la masse de GS et de la hauteur de lit sur les performances d'adsorption du D4
 $C_{D4_entrée} = 30 \text{ ppmv} \pm 2 \text{ ppmv}$; matrice N_2 ; débit = 4 NL/min ; T_{amb} ; P_{atm}

La capacité d'adsorption semble peu affectée par la hauteur de lit, indiquant une adsorption uniforme sur la hauteur du lit [Gislon et al., 2013]. Quelle que soit la masse d'adsorbant dans la colonne, les capacités d'adsorption (méthode « GC ») sont comprises entre 216 et 250 mg_{D4}/g_{GS} , sans que les écarts puissent *a priori* être expliqués par les différences de masse. Globalement, les capacités d'adsorption déterminées par pesée sont légèrement supérieures (cf. II.2). Notons que la quantité de D4 adsorbée à $C_{D4_sortie}/C_{D4_entrée} = 0,5$, soit au seuil de tolérance $C_{D4_sortie} = 15$ ppmv, représente plus de 90 % de la capacité d'adsorption à saturation, quelle que soit la masse de GS.

IV.2. Concentration

L'influence de la concentration d'H₂S a également été étudiée afin d'observer le comportement de la Z pour une charge polluante plus importante, en cas de dysfonctionnement de l'étape de désulfuration préalable. Les courbes de percée obtenues avec 30 g de Z pour des concentrations d'H₂S en entrée de colonne de 80 ppmv et 400 ppmv sont présentées sur la Figure 31. Ces teneurs sont respectivement caractéristiques d'un biogaz préalablement désulfuré (conditions d'affinage définies dans cette étude) et d'un biogaz brut de STEP moyennement chargé.

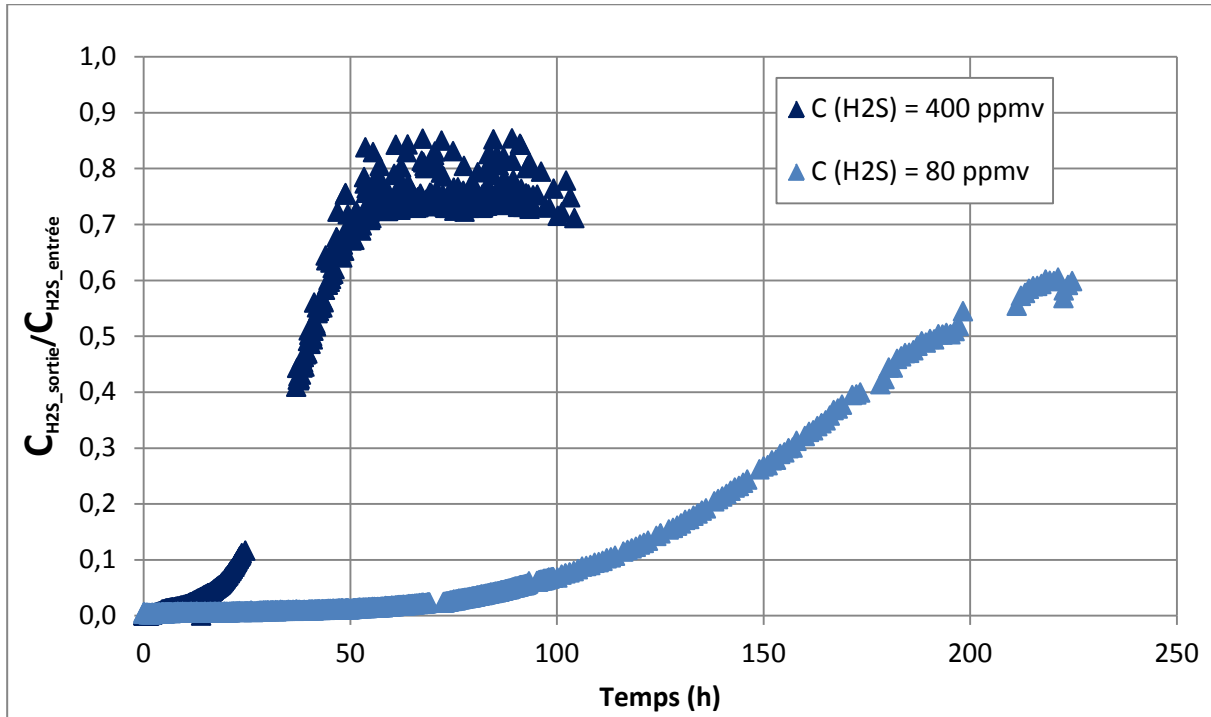


Figure 31 : Courbes de percée de la Z pour H₂S – Influence de la concentration d'H₂S dans le gaz pollué
 $m_z = 30 \text{ g}$; matrice N₂ ; débit = 4 NL/min ; T_{amb} ; P_{atm}

Pour des teneurs élevées d'H₂S, la concentration délivrée par le mélangeur-diluteur LiqMix™ est moins stable. L'étalonnage et les analyses chromatographiques le sont également, ce qui explique les fluctuations observées sur la courbe de percée en fin d'essai.

Le débit d'H₂S à $C_{H_2S_entrée} = 400 \text{ ppmv}$ est plus élevé qu'à $C_{H_2S_entrée} = 80 \text{ ppmv}$. Ainsi, la percée survient plus tôt et la saturation est plus rapide. D'après le modèle de « force motrice linéaire » (*Linear Driving Force*, en anglais), la vitesse globale de transfert est proportionnelle au gradient de concentration ($C-C^*$) entre la phase gazeuse (C) et la phase gazeuse en équilibre (C^*) avec la quantité adsorbée dans l'adsorbant (cf. Chapitre 5, équation (48)). A forte concentration, la cinétique d'adsorption est donc plus rapide. Le nombre de sites actifs disponibles étant constant (même masse d'adsorbant), la saturation est ainsi plus rapide à concentration élevée [Luz et al., 2013]. En supposant que la vitesse du front d'adsorption dans la colonne est proportionnelle à la concentration, la pente de la courbe de percée devrait être multipliée par 5 lorsque la concentration est quintuplée de 80 ppmv_{H₂S} à 400 ppmv_{H₂S}. Expérimentalement, la pente est plutôt multipliée par 4. Ceci signifie que la vitesse du front n'est pas tout à fait proportionnelle à la concentration ou que l'épaisseur du front est plus importante pour 400 ppmv_{H₂S} (dispersion axiale plus grande).

Les résultats chiffrés sont résumés dans le Tableau 26. Le seuil $C_{H_2S_sortie} = 1 \text{ ppmv}$ est atteint après 2,1 h pour $C_{H_2S_entrée} = 400 \text{ ppmv}$ contre 48 h pour $C_{H_2S_entrée} = 80 \text{ ppmv}$. La fréquence de remplacement de l'adsorbant pour garantir le seuil de concentration n'est pas proportionnelle à la concentration $C_{H_2S_entrée}$ (elle est 23 fois plus importante alors que la concentration est seulement

cinq fois plus élevée). Ainsi, la quantité d'H₂S adsorbée à ce seuil est presque divisée par 5 à forte concentration (10 mg_{H2S}/g_Z contre 46 mg_{H2S}/g_Z) ; le coût du traitement rapporté à la quantité d'H₂S traitée est donc significativement augmenté à 400 ppmv. Ceci est lié au seuil de tolérance très exigeant. A titre de comparaison, la quantité d'H₂S adsorbée à $C_{H2S_sortie}/C_{H2S_entrée} = 0,5$ est similaire quelle que soit $C_{H2S_entrée}$ et le temps pour atteindre ce seuil est inversement proportionnel à $C_{H2S_entrée}$. Cependant, ce constat pour des seuils de tolérance faibles pourrait probablement être atténué en utilisant une quantité d'adsorbant plus grande.

| $C_{H2S_entrée}$ (ppmv) | 80 | 400 |
|--|-----------|------------|
| T_{amb_moy} (°C) | 22 | 27 |
| Temps pour atteindre $C_{H2S_sortie} = 1$ ppmv (h) | 48 | 2,1 |
| Quantité adsorbée à $C_{H2S_sortie} = 1$ ppmv (mg _{H2S} /g _Z) | 46 | 10 |
| Temps pour atteindre $C_{H2S_sortie}/C_{H2S_entrée} = 0,5$ (h) | 193 | 40 |
| Quantité adsorbée à $C_{H2S_sortie}/C_{H2S_entrée} = 0,5$ (mg _{H2S} /g _Z) | 163 | 168 |

Tableau 26 : Influence de la concentration d'H₂S dans le gaz pollué
 $m_z = 30$ g ($h_{lit} = 8,7$ cm) ; matrice N₂ ; débit = 4 NL/min ; T_{amb} ; P_{atm}

IV.3. Débit

Même si, en général, le débit est fixé par l'unité de production ou de valorisation, les dimensions de la colonne permettent d'ajuster la vitesse de circulation du gaz dans le lit d'adsorbant.

Les dimensions de la colonne et la quantité d'adsorbant (masse et hauteur de lit) étant fixées dans cette expérience, la modification du débit entraîne une variation de la vitesse du gaz dans la colonne. Ainsi, les temps de contact « locaux » et « globaux » sont simultanément modifiés. En effet, le temps de contact « local » entre une particule d'adsorbant et une molécule d'adsorbat est augmenté à faible vitesse de passage du gaz. Ainsi, l'efficacité du transfert externe gaz-solide, parfois identifié comme l'étape limitante du processus, est susceptible d'être améliorée. Le temps de contact « global », défini au paragraphe II, est également augmenté à faible vitesse du gaz, ce qui signifie qu'une molécule d'adsorbat est plus longtemps en contact avec le lit d'adsorbant (comme lorsque la hauteur de lit est augmentée cf. IV.1). Il n'est donc pas possible de dissocier l'influence de chacun de ces temps de contact sur les performances épuratoires. En effet, si le débit de gaz est divisé par deux, les temps de contact « local » et « global » sont tous deux multipliés par deux. Afin de n'observer que l'influence du temps de contact « local », il aurait fallu modifier la quantité d'adsorbant pour ajuster la hauteur de lit de sorte à conserver un temps de contact « global » constant quel que soit le débit. Dans les études paramétriques, les contraintes expérimentales ne permettent pas toujours de ne faire varier qu'une seule grandeur à la fois, ce qui complique l'exploitation des résultats.

Des essais ont été réalisés avec des débits de 1 et 2 NL/min ($u_{vide} = 0,037$ et $0,074$ m/s à 25°C) pour le couple Z + H₂S et comparés aux essais de référence à 4 NL/min. Les courbes de percée obtenues sont présentées sur la Figure 32.

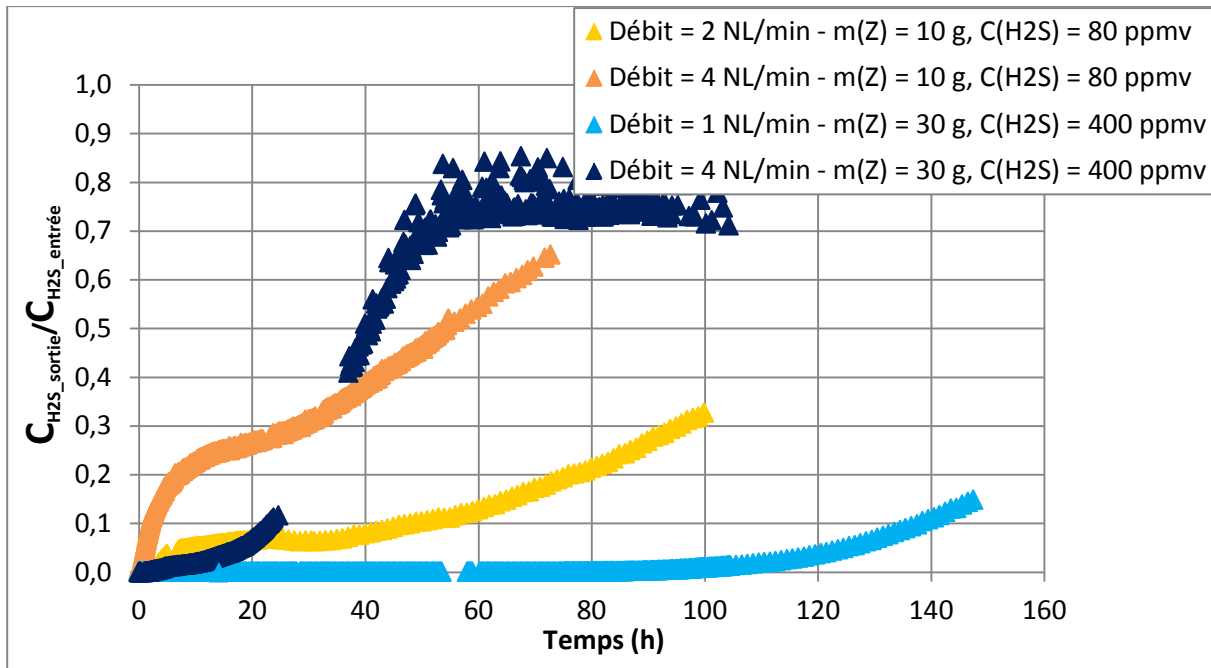


Figure 32 : Courbes de percée de la Z pour H₂S – Influence du débit de gaz à traiter
 $m_Z = 10 \text{ g ou } 30 \text{ g}$; $C_{H_2S_entrée} = 80 \text{ ppmv} \pm 2 \text{ ppmv ou } 400 \text{ ppmv} \pm 10 \text{ ppmv}$; matrice N₂ ; T_{amb} ; P_{atm}

Considérons les essais entrepris avec une masse de zéolithe de 10 g et une concentration d'H₂S de 80 ppmv (en jaune et orange sur la Figure 32). Quel que soit le débit (2 ou 4 NL/min), l'allure des courbes de percée est semblable avec deux tendances successives : une percée immédiate avec augmentation rapide du ratio $C_{H_2S_sortie}/C_{H_2S_entrée}$ pendant une dizaine d'heures, puis une augmentation nettement plus lente de ce ratio.

En supposant que la vitesse du front d'adsorption est proportionnelle à la vitesse du gaz dans la colonne, c'est-à-dire au débit, la pente de la courbe de percée pour un débit de 4 NL/min devrait être le double de celle pour 2 NL/min. Toutefois, la première phase de percée est nettement plus rapide que celle conjecturée avec un débit élevé (pente 4 fois plus élevée). La rétention d'H₂S est sensiblement améliorée à faible débit. La courbe de percée pour 2 NL/min présente même un pallier d'une vingtaine d'heures entre les deux phases autour de $C_{H_2S_sortie}/C_{H_2S_entrée} = 0,05$ (correspondant à $C_{H_2S_sortie} \approx 4 \text{ ppmv}$). Le seuil critique de 1 ppmv_{H₂S} est atteint après 3,2 h avec un débit de 2 NL/min au lieu de quelques minutes (0,2 h) avec un débit de 4 NL/min (Tableau 27). Lors de la seconde phase, le rapport entre les pentes des courbes se rapproche de l'hypothèse. Finalement, après 60 h d'essai, $C_{H_2S_sortie}/C_{H_2S_entrée} = 0,13$ pour 2 NL/min contre 0,55 pour 4 NL/min.

| Masse (g) / h _{lit} (cm) | 10 / 2,7 | | 30 / 8,8 | |
|---|----------|-----|----------|-----|
| Concentration (ppmv _{H₂S}) | 80 | | 400 | |
| Débit (NL/min) | 2 | 4 | 1 | 4 |
| T _{amb_moy} (°C) | 31 | 23 | 33 | 27 |
| Temps pour atteindre C _{H₂S_sortie} = 1 ppmv (h) | 3,2 | 0,2 | 86,7 | 2,1 |
| Quantité adsorbée à C _{H₂S_sortie} = 1 ppmv (mg _{H₂S} /g _Z) | 4,7 | 0,6 | 105 | 10 |

Tableau 27 : Influence du débit de gaz à traiter sur les performances d'adsorption d'H₂S
 $m_Z = 10 \text{ ou } 30 \text{ g}$; $C_{H_2S_entrée} = 80 \text{ ppmv} \pm 2 \text{ ppmv ou } 400 \text{ ppmv} \pm 10 \text{ ppmv}$; matrice N₂ ; T_{amb} ; P_{atm}

Avec 2 NL/min, la quantité adsorbée au seuil $C_{H_2S_sortie} = 1$ ppmv est de $4,7 \text{ mg}_{H_2S}/g_Z$ (contre $0,6 \text{ mg}_{H_2S}/g_Z$ pour 4 NL/min (Tableau 27) et de $126 \text{ mg}_{H_2S}/g_Z$ en fin d'expérience, soit à $C_{H_2S_sortie}/C_{H_2S_entrée} = 0,33$ (contre $72 \text{ mg}_{H_2S}/g_Z$ pour le même ratio à 4 NL/min). **La quantité adsorbée à un seuil donné est donc supérieure à faible débit.**

Après 100 h d'essai à 2 NL/min, la quantité totale d' H_2S injectée dans la colonne d'adsorption (1460 mg_{H_2S}) est égale à celle injectée après 50 h d'essai à 4 NL/min. En revanche, les quantités d' H_2S adsorbées ne sont pas identiques ; elles sont respectivement de $126 \text{ mg}_{H_2S}/g_Z$ et $103 \text{ mg}_{H_2S}/g_Z$, ce qui correspond à une augmentation d'environ 20 % à faible débit. Ainsi, **un faible débit (ou une faible vitesse) de gaz permet d'augmenter la charge en polluant de l'adsorbant avant renouvellement.**

Ces observations tendent à être confirmées par les essais d'adsorption réalisés avec 30 g de Z et une concentration d' H_2S en entrée de colonne de 400 ppmv (en bleu clair et foncé sur la Figure 32). La quantité d' H_2S adsorbée au seuil $C_{H_2S_sortie} = 1$ ppmv est de $105 \text{ mg}_{H_2S}/g_Z$ pour 1 NL/min contre $10 \text{ mg}_{H_2S}/g_Z$ pour 4 NL/min (Tableau 27). Toutefois, l'influence du débit semble être moins significative sur la durée de cet essai. En effet, la quantité d' H_2S adsorbée après 37 h à 4 NL/min ($160 \text{ mg}_{H_2S}/g_Z$) est inférieure de 10 % seulement à celle adsorbée après quatre fois plus de temps à 1 NL/min ($175 \text{ mg}_{H_2S}/g_Z$). La hauteur de lit plus grande (8,8 cm pour $m_Z = 30$ g) ou la concentration plus élevée (400 ppmv $_{H_2S}$) expliquent peut-être cette différence par rapport au test décrit précédemment (2,7 cm pour $m_Z = 10$ g et 80 ppmv $_{H_2S}$).

Truong et Abatzoglou [2005] constatent également une amélioration de l'efficacité du traitement à faible vitesse.

La vitesse du gaz n'affecte pas la vitesse de réaction, ni la diffusion interne, mais seulement la diffusion externe. Or, le transfert de masse externe diminue à faible vitesse du gaz puisque le coefficient de diffusion externe k_D associé (défini au § III) est réduit dans ces conditions (Tableau 28).

| Débit (NL/min) | Vitesse en fût vide u_{vide} à 25°C (m/s) | k_D (m/s) |
|-------------------|--|----------------|
| 1 | 0,037 | 0,040 |
| 2 | 0,074 | 0,051 |
| 4 | 0,148 | 0,069 |

Tableau 28 : Coefficient de transfert de masse externe k_D (diffusion) pour différents débits de gaz

L'augmentation des temps de contact (« local » et « global ») pourrait expliquer l'amélioration observée à faible débit.

IV.4. Température

Afin d'étudier l'influence de la température sur les performances épuratoires, deux colliers chauffants ont respectivement été fixés sur la colonne remplie de garnissage (en amont de la colonne d'adsorption) et sur la colonne d'adsorption. Une régulation PID permet de maintenir la température de consigne ($T_{consigne}$) des colliers à 50°C, correspondant à une température $T_{entrée}$ d'environ 41°C en entrée de colonne d'adsorption. Une mesure ponctuelle avec un flux d'azote pur a permis d'évaluer à 45°C, la température dans le lit d'adsorbant. Ce niveau de température est représentatif de celui couramment atteint par le biogaz dans les conduites de captage des ISDND en été ou en sortie de digesteur thermophile. Les températures en entrée et en sortie de la colonne d'adsorption sont mesurées en continu grâce à deux thermocouples reliés à un enregistreur Kimo. La température mesurée en sortie de colonne ne correspond pas à la température immédiatement en sortie du lit d'adsorbant puisque la hauteur de la colonne (25 cm) est nettement supérieure à celle du lit (< 3 cm).

IV.4.1. Z + H₂S

Les courbes de percée obtenues pour Z + H₂S à deux températures différentes ($T_{\text{amb_moy}} = 23^\circ\text{C}$ et $T_{\text{consigne}} = 50^\circ\text{C}$) ainsi que les profils de température correspondants (T_{amb} et $T_{\text{entrée}}$) sont présentés sur la Figure 33.

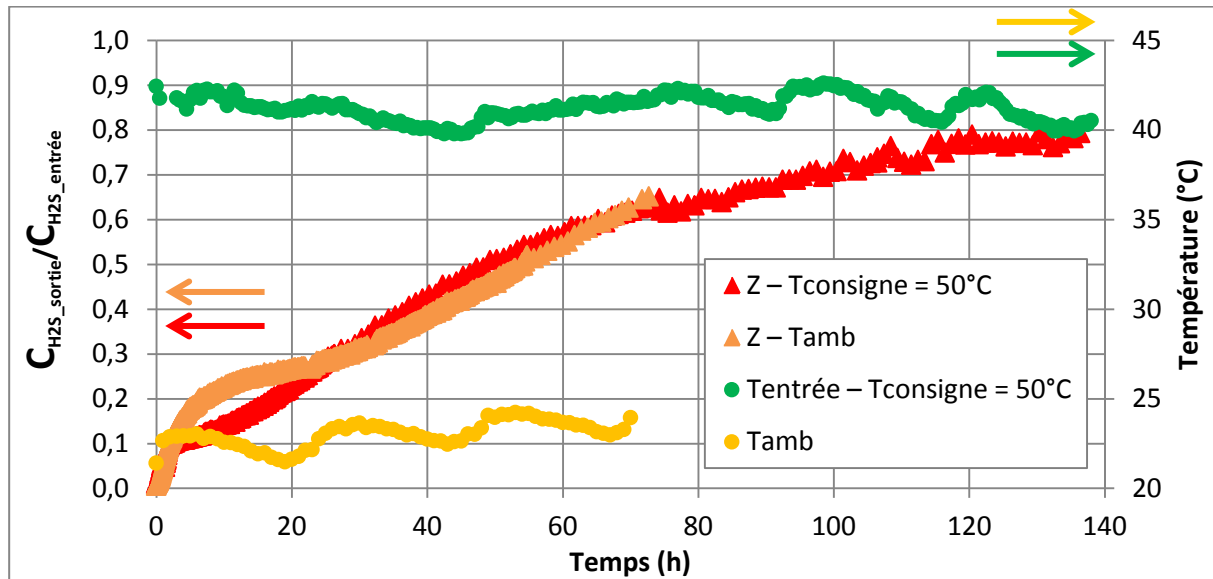


Figure 33 : Courbes de percée de la Z pour H₂S – Influence de la température – Suivi de la température ambiante pour l'essai à T_{amb} et de la température du gaz en entrée de colonne pour l'essai à $T_{\text{consigne}} = 50^\circ\text{C}$
 $m_Z = 10 \text{ g}$; $C_{\text{H}_2\text{S_entrée}} = 80 \text{ ppmv} \pm 2 \text{ ppmv}$; matrice N₂ ; débit = 4 NL/min ; P_{atm}

La température ambiante n'est pas régulée mais reste relativement constante. Des fluctuations journalières, de l'ordre de $1,5^\circ\text{C}$ autour de la moyenne, sont observées avec une période de 24 h. La régulation PID des colliers chauffants assure une température relativement stable en entrée de colonne. Aucune variation sensible de la température n'est observée en sortie de colonne, la mesure étant réalisée à une distance trop importante du lit pour mettre en évidence l'exothermicité de l'adsorption. De plus, la concentration en H₂S étant relativement faible ($80 \text{ ppmv}_{\text{H}_2\text{S}}$), l'élévation de température est sans doute limitée [Grévillet, 2004]. Enfin, l'exothermicité est certainement masquée par le chauffage du dispositif ($T_{\text{consigne}} = 50^\circ\text{C}$).

Après 70 h d'essai, le ratio $C_{\text{H}_2\text{S_sortie}}/C_{\text{H}_2\text{S_entrée}}$ (0,63) et la quantité d'H₂S adsorbée ($130 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{g}_Z$) sont similaires dans les deux cas. **La température ne semble pas avoir d'influence remarquable sur les courbes de percée** : soit la différence de température entre les deux essais est insuffisante, soit la température ne joue effectivement pas de rôle dans ces conditions. Si la seconde hypothèse est vérifiée, il est possible de conclure que la physisorption n'est pas le mécanisme principal impliqué dans le processus d'adsorption, car les performances épuratoires auraient alors été inférieures à plus haute température. Cette conclusion est également celle proposée par Wang et al. [2013] dans leur étude sur l'adsorption d'H₂S sur des particules de gomme de pneus, où une augmentation de la capacité d'adsorption est même constatée lors de l'élévation de température (essais à 80°C au lieu de 20°C).

IV.4.2. GS + D4

L'influence de la température pour le couple GS + D4 est mise en évidence sur la Figure 34 pour deux températures : $T_{\text{amb_moy}} = 27^\circ\text{C}$ et $T_{\text{consigne}} = 50^\circ\text{C}$.

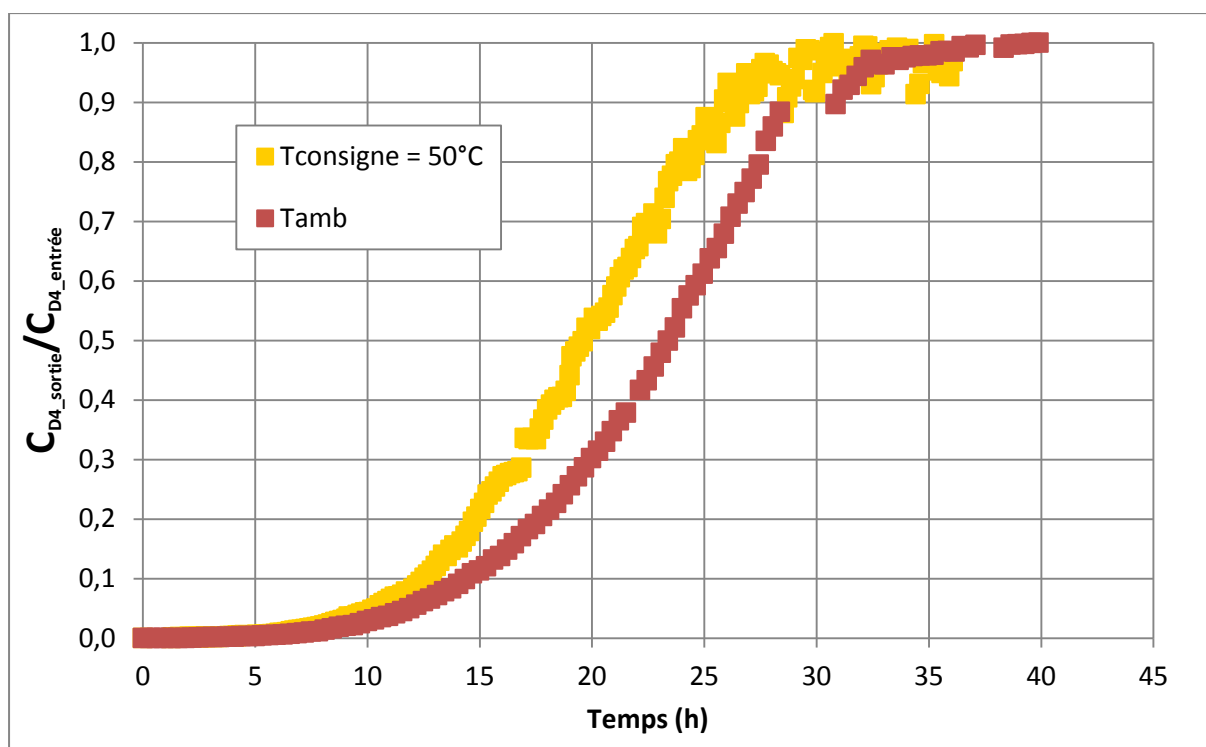


Figure 34 : Courbes de percée du GS pour le D4 – Influence de la température
 $m_{GS} = 10 \text{ g}$; $C_{D4_entrée} = 30 \text{ ppmv} \pm 2 \text{ ppmv}$; matrice N_2 ; débit = 4 NL/min ; P_{atm}

L'allure des courbes de percée est similaire mais la saturation est plus rapide à haute température (percée et saturation plus précoces). La capacité d'adsorption lors de l'essai à $T_{consigne} = 50^\circ\text{C}$ est de $188 \text{ mg}_{D4}/\text{g}_{GS}$ (méthode « GC »), ce qui représente une diminution de l'ordre de 13 % par rapport à celle à température ambiante (Tableau 29). Même si la diminution est faible, une augmentation de seulement 14°C du gaz en entrée de colonne ($T_{entrée}$) engendre une perte de performance.

| T ($^\circ\text{C}$) | | 27 (T_{amb_moy}) | 50 ($T_{consigne}$) |
|--|-------|-----------------------|-----------------------|
| Capacité d'adsorption (à saturation) ($\text{mg}_{D4}/\text{g}_{GS}$) | GC | 216 | 188 |
| | Pesée | 259 | 186 |

Tableau 29 : Influence de la température sur les performances d'adsorption du D4
 $m_{GS} = 10 \text{ g}$; $C_{D4_entrée} = 30 \text{ ppmv} \pm 2 \text{ ppmv}$; matrice N_2 ; débit = 4 NL/min ; P_{atm}

Ces résultats montrent que **la capacité d'adsorption est améliorée à basse température**, ce qui est en accord avec le principe de physisorption. Ce type d'interaction pourrait donc jouer un rôle non négligeable dans les mécanismes d'adsorption. Ces conclusions sont en accord avec les fluctuations du ratio $C_{D4_sortie}/C_{D4_entrée}$ observées sur la Figure 30 et attribuées à un phénomène d'adsorption/désorption associé aux variations journalières de température. Finocchio et al. [2008] ont également constaté que la capacité d'adsorption du GS, excellent adsorbant pour le siloxane D3 à température ambiante, diminue fortement à haute température (étude à $200\text{-}400^\circ\text{C}$), ce qui est caractéristique d'une adsorption moléculaire.

Notons que lors de l'essai à $T_{consigne} = 50^\circ\text{C}$, un pic est apparu sur les chromatogrammes entre celui de l'azote et celui du D4. Il ne s'agit pas d'une impureté contenue dans le gaz pollué puisque ce pic n'est pas visible dans les analyses du gaz en entrée de colonne. De plus, comme pour le D4, la concentration de ce composé dans le gaz en sortie de colonne est nulle au début, puis croît au cours de l'expérience (l'aire du pic est de l'ordre de 0,4 % de celle du D4, donc sa concentration en équivalent D4 est très inférieure à celle du D4). Il correspond donc probablement à un produit de

dégradation du D4 en présence de GS, favorisé par l'augmentation de température. Un tel pic était déjà apparu sur quelques essais GS + D4 à T_{amb} , mais de façon beaucoup moins nette pour être souligné. En revanche, rien de tel n'est observé lors de l'adsorption du D4 sur les autres adsorbants. Ce phénomène est donc propre au couple GS + D4 et *a priori* amplifié par la température. Finocchio et al. [2008] et Montanari et al. [2010] ont mis en évidence la formation de méthane lors de l'adsorption de siloxane D3 sur du GS à haute température. Toutefois, les gammes de température considérées (400°C) ne correspondent pas à celles de notre étude. La formation de D3 par ouverture de cycle est également envisageable (cf. Chapitre 4, § II.2). Le cas échéant, le D3 étant plus léger que le D4, sa signature par un pic plus précoce que celui du D4 sur le chromatogramme est cohérente. En l'absence d'étalon pour le D3, aucune identification du pic par comparaison n'a été possible.

Si le composé observé dans le gaz en sortie de colonne est effectivement un sous-produit du D4, il n'a été ni quantifié, ni pris en compte dans le bilan matière réalisé à partir des analyses GC. La quantité de polluant adsorbée peut alors être légèrement inférieure à celle annoncée.

IV.5. Mélange

IV.5.1. H₂S + D4

H₂S et les COVSi sont les composés les plus néfastes pour les équipements de valorisation énergétique du biogaz. Cependant, leur élimination en mélange est rarement examinée à l'échelle du laboratoire. Le mélange H₂S (80 ppmv) + D4 (30 ppmv) a été étudié. Les essais ont été réalisés avec la zéolithe uniquement puisque cet adsorbant semble être le plus adapté pour l'élimination simultanée des deux polluants sur gaz sec (cf. II). En effet, le GS est le plus performant pour l'élimination du D4, mais est totalement inefficace pour H₂S. Ensuite, le D4 est mieux retenu par Z qui est l'adsorbant le plus efficace pour H₂S (II.1 et II.2). Une masse de référence de 10 g de Z a été utilisée.

L'allure de la courbe de percée pour D4 seul ou en mélange avec H₂S est similaire (Figure 35). La quantité de D4 adsorbée en mélange, déterminée par la méthode « GC », s'élève à 100 mg_{D4}/g_Z à saturation contre 113-139 mg_{D4}/g_Z à $C_{D4_sortie}/C_{D4_entrée} = 0,92$ pour D4 seul (Tableau 21). **La capacité d'adsorption du D4 est peu modifiée en présence d'H₂S** qui semble entrer peu en compétition avec le COVSi.

L'allure de la courbe de percée pour H₂S seul ou en mélange avec D4 est également semblable avec deux phases successives : une percée immédiate avec augmentation rapide du ratio $C_{H2S_sortie}/C_{H2S_entrée}$ pendant les 8 premières heures de l'essai, puis une seconde phase avec une augmentation nettement plus lente du ratio. En revanche, la première phase de percée est plus rapide en mélange et la transition entre les deux phases s'effectue à $C_{H2S_sortie}/C_{H2S_entrée} \approx 0,5$ en mélange contre environ 0,2 pour H₂S seul. Ensuite, la pente de la seconde phase est identique. La saturation est atteinte après environ 75 h en mélange alors que le ratio est de l'ordre de 0,65 pour H₂S seul. Après 75 h, la quantité d'H₂S adsorbée en mélange est la moitié de celle pour H₂S seul : 66 mg_{H2S}/g_Z contre 133 mg_{H2S}/g_Z (Tableau 20). **Il existe donc une compétition à l'adsorption d'H₂S en présence de D4.**

En conclusion, **l'adsorption du D4 est peu affectée par la présence d'H₂S mais la réciproque est fausse.** Le D4 semble « garder sa place » dans la Z face à H₂S qui voit donc son potentiel d'adsorption diminuer. Le D4 semble adsorbé « en priorité » par rapport à H₂S, peut-être à cause de sa masse molaire plus importante. Dans tous les cas, la saturation est atteinte plus rapidement avec D4 qu'avec H₂S, ce qui suggère que la cinétique globale d'adsorption est plus rapide pour le COVSi. La comparaison des coefficients de transfert de masse externe montre que k_{D_D4} est inférieur à k_{D_H2S} dans les conditions expérimentales testées (Tableau 23). La différence ne s'explique donc pas au niveau du transfert externe.

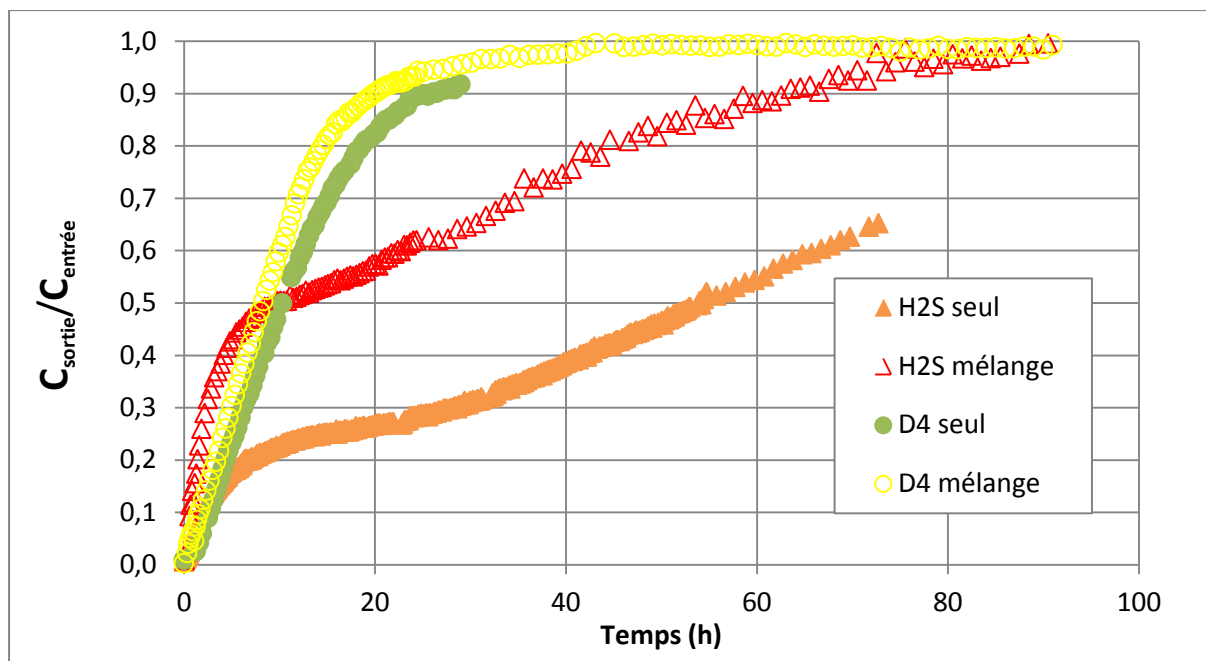


Figure 35 : Courbes de percée de la Z pour H₂S et D4 en mélange – Comparaison avec les courbes de percée de la Z pour H₂S et D4 seuls – $m_z = 10$ g ; $C_{\text{H}_2\text{S_entrée}} = 80 \pm 2$ ppmv ; $C_{\text{D4_entrée}} = 30 \pm 2$ ppmv ; matrice N₂ ; débit = 4 NL/min ; T_{amb} ; P_{atm}

Cette expérience confirme la **nécessité d'une combinaison d'adsorbants** suggérée dans le paragraphe II.4. Pour une épuration sur le terrain plus efficace, il paraît pertinent de placer le GS en premier afin qu'il élimine le D4 (et les COVSi plus largement), puis la zéolithe afin qu'elle retienne H₂S sans compétition avec les COVSi.

IV.5.2. H₂S + C₂H₂Cl₂

Une synergie préjudiciable pour le catalyseur du reformeur a été identifiée par nos partenaires en présence d'H₂S et de C₂H₂Cl₂ simultanément. Ainsi, le mélange H₂S (40 ppmv) – C₂H₂Cl₂ (7 ppmv) a été étudié par le CRIGEN avec 10 g de Z en matrice 60 % CH₄/40 % CO₂. Concernant C₂H₂Cl₂, qu'il soit seul ou en mélange, la percée n'a pas été observée pendant la durée du test (67h). La quantité de C₂H₂Cl₂ adsorbée à la fin du test en mélange est de l'ordre de 49 mg_{C₂H₂Cl₂/g_Z}, soit du même ordre que lorsque le polluant était seul (50 mg_{C₂H₂Cl₂/g_Z} – Tableau 22). En ce qui concerne H₂S, dans les conditions opératoires de l'expérience, aucune différence significative sur la quantité adsorbée n'a été constatée lorsqu'H₂S est seul ou en mélange avec C₂H₂Cl₂.

Ces résultats restent à confirmer car les conditions expérimentales n'ont pas été strictement conservées d'un essai à l'autre (matrice, masse d'adsorbant et concentrations différentes). De plus, les essais ont été arrêtés avant la percée du C₂H₂Cl₂, ce qui rend les conclusions délicates.

IV.6. Humidité

En sortie de digesteur ou d'ISDND, le biogaz est généralement saturé en eau. Ainsi, une nouvelle campagne d'essais sur gaz synthétique **humide** a été réalisée afin de **mettre en évidence l'impact de l'humidité sur les performances des adsorbants**. L'objectif de cette série d'essais est double :

- vérifier et quantifier l'amélioration des performances épuratoires du CAI vis-à-vis d'H₂S en présence d'eau dans la matrice gazeuse,
- mettre en évidence d'éventuels phénomènes de compétition entre les composés cibles et l'eau pour la Z et le GS dont les propriétés sont *a priori* plutôt hydrophiles.

En effet, le GS est généralement reconnu pour ses propriétés dessicantes dues à sa surface polaire, et, d'après l'analyse élémentaire (Chapitre 2, § II.1), la zéolithe étudiée est hydrophile. Si des

réductions sensibles des performances sont observées, une étape de déshumidification sera nécessaire pour une unité pilote.

Les essais d'adsorption en présence d'eau ont été réalisés en utilisant le même dispositif expérimental que précédemment (Figure 15). Avant de pénétrer dans la colonne, le gaz (matrice azote pure ou polluée) est chargé en humidité par barbotage dans de l'eau à température ambiante ou thermostatée (température inférieure à l'ambiante). Des sondes (Vaisala) permettent de mesurer l'humidité absolue en entrée ($C_{\text{eau_entrée}}$) et sortie ($C_{\text{eau_sortie}}$) de la colonne d'adsorption ainsi que la température en sortie (T_{sortie}). A partir de ces relevés, il est possible de tracer les courbes de percée de l'eau et les profils de température associés, et d'établir des bilans matière sur l'eau adsorbée. L'incertitude sur les capacités d'adsorption de l'eau déterminées à partir des sondes d'humidité est estimée à 6-8 %.

IV.6.1. Eau seule

En mettant les adsorbants (GS, Z, CA et CAI) directement en contact avec de l'eau liquide dans des piluliers, aucun effet de gonflement ni de changement de texture n'a été constaté. *A priori*, l'humidité du gaz ne devrait pas entraîner de modification des pertes de charge dans la colonne, ni de risque d'obturation. **L'exothermicité du phénomène d'adsorption a été vérifiée** qualitativement pour les quatre adsorbants.

Le Tableau 30 présente les capacités d'adsorption de l'eau obtenues durant les essais d'adsorption en dynamique pour Z, GS et CAI en l'absence de polluant (N_2 + eau). L'humidité absolue en entrée de colonne est d'environ $15 \text{ g}_{\text{eau}}/\text{m}^3_{\text{gaz}}$ et la température de l'ordre de 22-23°C, soit une humidité relative comprise entre 70 et 80 %. Il apparaît que **le GS et la Z montrent une grande affinité pour l'eau** (confirmant leur caractère hydrophile) **tandis que le CAI en adsorbe beaucoup moins**. Les capacités d'adsorption ont été déterminées par pesée et à partir des mesures des sondes d'humidité. Les résultats entre les deux méthodes sont cohérents. La capacité d'adsorption de l'eau a été mesurée pour 10 et 30 g de Z et donne des valeurs similaires (250-257 $\text{mg}_{\text{eau}}/\text{g}_Z$). De plus, ces valeurs sont cohérentes avec les données du fournisseur : 235 $\text{mg}_{\text{eau}}/\text{g}_Z$ à 50 % d'humidité relative à 23°C et 11,88 mmHg. L'exothermicité de l'adsorption a de nouveau été mise en évidence, surtout pour Z, avec un écart de température entre l'ambiante et la sortie de colonne atteignant une dizaine de degrés au maximum du phénomène. Le comportement attendu des adsorbants en fonction l'humidité est reporté sur les courbes théoriques de la Figure 92 en Annexe 2.

| Adsorbant | Masse (g) | $T_{\text{amb_moy}}$ (°C) | Capacité d'adsorption de l'eau ($\text{mg}_{\text{eau}}/\text{g}_{\text{adsorbant}}$) | |
|---------------------|-----------|----------------------------|---|-------|
| | | | Sondes humidité | Pesée |
| Z | 10 | 22 | 257 | 250 |
| Z | 30 | 23 | 252 | 254 |
| GS | 10 | 23 | 309 | 324 |
| CAI | 10 | 22 | 118 | 114 |
| Z régénéré | 10 | 23 | 124 | 131 |
| GS régénéré | 10 | 23 | 333 | 352 |
| CAI régénéré | 10 | 22 | 307 | 326 |

Tableau 30 : Capacités d'adsorption de l'eau déterminées à partir des mesures des sondes d'humidité et par pesée. Matrice N_2 humide ($\approx 15 \text{ g}/\text{m}^3_{\text{gaz}}$) ; débit = 4 NL/min ; T_{amb} ; P_{atm}

Les adsorbants saturés en eau ont ensuite été désorbés dans un four à 100°C (sans circulation de gaz de purge) pendant 24 h avant d'être réutilisés pour des essais similaires d'adsorption de l'eau. Le comportement de chacun des adsorbants est différent (Tableau 30).

La régénération de la Z est incomplète ; la capacité d'adsorption de l'eau diminue d'environ 50 % après désorption. L'eau ne s'évaporant pas à 100 °C, elle est probablement liée (cf. Chapitre 4,

§ II.1.9a). Il est alors possible de se demander si la régénération totale est possible, et, le cas échéant, à quelle température.

La désorption du GS est totale. Une légère augmentation de la capacité d'adsorption de l'eau, de 8 %, est constatée. La désorption entraîne certainement l'élimination de l'eau adsorbée lors de l'essai ainsi que de l'eau initialement présente dans le GS (taux d'humidité du GS = 4,9 % massique – Tableau 18).

Pour le CAI, la désorption est totale et la capacité d'adsorption de l'eau est même multipliée par plus de 2,5. L'eau initialement présente dans le CAI (taux d'humidité de 17,6 % massique – Tableau 18) est désorbée à 100°C, en plus de l'eau adsorbée lors de l'essai. La quantité d'eau adsorbable après régénération est donc de l'ordre de $118 + 176 = 294 \text{ mg}_{\text{eau}}/\text{g}_{\text{CAI}}$, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus.

IV.6.2. H₂S + eau

L'étude des performances épuratoires vis-à-vis d'H₂S (80 ppmv) en présence d'humidité dans le gaz a été réalisée sur la zéolithe, qui présente les meilleures capacités d'adsorption sur gaz sec, mais aussi sur le charbon actif imprégné (dédié à l'élimination d'H₂S), dont le potentiel est décevant sur gaz sec.

Le barbotage du gaz synthétique pollué dans de l'eau permet de maintenir une humidité absolue constante d'environ $14,5 \text{ g}_{\text{eau}}/\text{m}^3_{\text{gaz}}$ (soit environ 2 % en volume à 30°C) en entrée de colonne d'adsorption. La température ambiante étant d'environ 30°C, l'humidité relative est de l'ordre de 50 %.

La concentration d'un gaz dissous est régie par la loi de Henry. La constante de Henry d'H₂S dans l'eau est de $106 \times 10^{-3} \text{ mol}_{\text{H}_2\text{S}}/(\text{L} \cdot \text{bar})$ [NIST]. Le calcul montre que la quantité d'H₂S dissoute lors du barbotage est négligeable.

a. Zéolithe

La Figure 36 montre clairement **que l'humidité dégrade les performances d'adsorption d'H₂S de la Z** : la percée et la saturation sont plus rapides en présence d'eau.

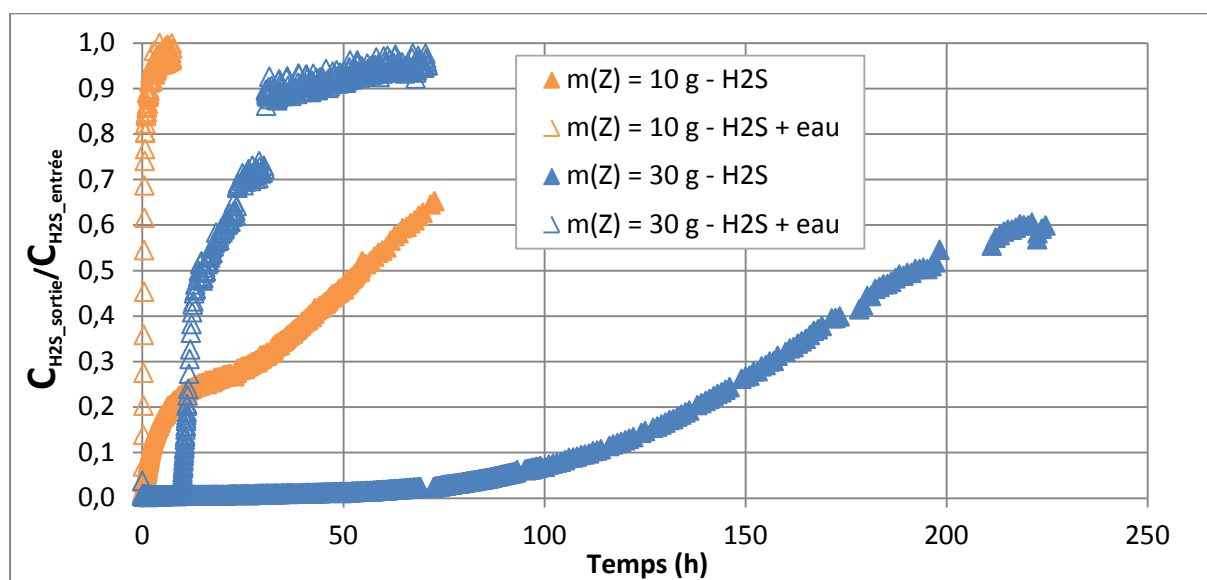


Figure 36 : Courbes de percée de la Z pour H₂S : influence de l'humidité du gaz (sec ou $\approx 14,5 \text{ g}_{\text{eau}}/\text{m}^3_{\text{gaz}}$)
 $C_{\text{H}_2\text{S_entrée}} = 80 \text{ ppmv} \pm 2 \text{ ppmv}$; matrice N₂ ; débit = 4 NL/min ; T_{amb} ; P_{atm}

Avec 10 g de zéolithe, la saturation est atteinte en 2,5 h environ en conditions humides alors que $C_{\text{H}_2\text{S_sortie}}/C_{\text{H}_2\text{S_entrée}} = 0,6$ après 70 h avec un gaz sec. Le comportement est similaire avec 30 g de Z : le seuil critique de 1 ppmv est obtenu après 9,5 h sur gaz humide au lieu de 48 h sur gaz sec, et

respectivement, $C_{H_2S_sortie}/C_{H_2S_entrée} = 0,9$ après 31 h alors que $C_{H_2S_sortie}/C_{H_2S_entrée} = 0,6$ seulement après 224 h. Ainsi, la pente des courbes de percée en présence d'humidité est nettement plus grande.

Pour 10 g de Z, la capacité d'adsorption d' H_2S à saturation est de seulement $2,5 \text{ mg}_{H_2S}/g_Z$ en conditions humides contre $110 \text{ mg}_{H_2S}/g_Z$ à $C_{H_2S_sortie}/C_{H_2S_entrée} = 0,5$ sur gaz sec (Tableau 31). Avec 30 g de Z, la capacité d'adsorption à saturation en présence d'humidité est améliorée ($21 \text{ mg}_{H_2S}/g_Z$), mais reste très inférieure à celle sur gaz sec ($163 \text{ mg}_{H_2S}/g_Z$ à $C_{H_2S_sortie}/C_{H_2S_entrée} = 0,5$).

| Composés mineurs du gaz | H_2S | | $H_2S + \text{eau}$ | | eau | |
|--|----------|----------|---------------------|----------|------------------------------------|------------------------------------|
| Masse (g) / h_{lit} (cm) | 10 / 2,7 | 30 / 8,7 | 10 / 2,7 | 30 / 8,6 | 10 / 2,7 | 30 / 8,7 |
| T_{amb_moy} (°C) | 23 | 22 | 30 | 30 | 22 | 23 |
| Temps pour atteindre $C_{H_2S_sortie} = 1 \text{ ppmv}$ (h) | 0,2 | 48 | 0 | 9,5 | - | - |
| Quantité d' H_2S adsorbée à $C_{H_2S_sortie} = 1 \text{ ppmv}$ (mg_{H_2S}/g_Z) | 0,6 | 46 | 0,2 | 9,2 | - | - |
| Quantité d' H_2S adsorbée à $C_{H_2S_sortie}/C_{H_2S_entrée} = 0,5$ (mg_{H_2S}/g_Z) | 110 | 163 | 1 | 12 | - | - |
| Capacité d'adsorption d' H_2S (à saturation) (mg_{H_2S}/g_Z) | - | - | 2,5 | 21 | - | - |
| Capacité d'adsorption d'eau (à saturation) (mg_{eau}/g_Z) | - | - | 237 ^b | - | 250 ^a -257 ^b | 254 ^a -252 ^b |

^a pesée

^b sonde d'humidité

Tableau 31 : Comparaison des performances d'adsorption de Z sur gaz sec et humide ($\approx 14,5\text{-}15 \text{ g}_{eau}/\text{m}^3_{gaz}$)
 $C_{H_2S_entrée} = 80 \text{ ppmv} \pm 2 \text{ ppmv}$; matrice N_2 ; débit = 4 NL/min ; T_{amb} ; P_{atm}

Une compétition a donc lieu entre H_2S et l'eau : les performances d'épuration d' H_2S sont dégradées sur gaz humide.

La Figure 37 montre la courbe de percée de l'eau et le profil de température en sortie de colonne obtenus à l'aide des sondes. L'humidité en entrée de colonne, initialement à l'ambiante, se stabilise rapidement à $C_{eau_entrée} \approx 14,5 \text{ g}_{eau}/\text{m}^3_{gaz}$. Dans un premier temps, l'humidité en sortie de colonne diminue depuis l'ambiante jusqu'à celle d'un gaz « sec », asséché par la zéolithe. La Z retient toute l'eau du gaz pendant 30 min ($C_{eau_sortie} \approx 0 \text{ mg}_{eau}/\text{m}^3_{gaz}$). Ensuite, l'humidité en sortie augmente relativement rapidement jusqu'à atteindre celle en entrée. La zéolithe est alors saturée en eau après 1 h d'expérience.

Le phénomène d'adsorption de l'eau par la zéolithe est très exothermique : avec seulement 10 g de Z et une mesure de température effectuée à une trentaine de centimètres au-dessus du lit, l'élévation de température atteint 8°C pendant la phase d'adsorption de l'eau (Figure 37). La température maximale est obtenue en début de percée de l'eau puis la température diminue avec la saturation progressive de l'adsorbant. Le retour à la température ambiante s'opère quand l'adsorbant est saturé en humidité. Ainsi, **le profil de température suit l'allure de la courbe de percée de l'eau ; il s'agit dans ce cas d'un bon indicateur de suivi du phénomène**. En effet, la chaleur dégagée au niveau du front lors de l'adsorption est entraînée par le gaz et chauffe la colonne en aval : il y a formation d'un front de température en aval du front d'adsorption [Grévillet, 2004]. L'élévation de température dépend de la nature du composé et de la quantité adsorbée. Elle peut être de plusieurs dizaines de degrés [Giraudet, 2006]. Notons que, dans certains cas, si les conditions

opératoires sont mal choisies, il peut y avoir formation d'un « point chaud » et combustion du lit (sans flamme). Le risque est ici limité puisqu'il s'agit principalement d'adsorption d'eau sur un adsorbant minéral, mais cela illustre les problématiques thermiques et de sécurité rencontrées lors de l'adsorption de COV (notamment à concentration élevée) sur des CA. Le lecteur intéressé par ce sujet (transferts thermiques liés à l'adsorption, positions relatives des fronts de concentration et de température) pourra consulter les travaux de Delage [2000] et Giraudet [2006].

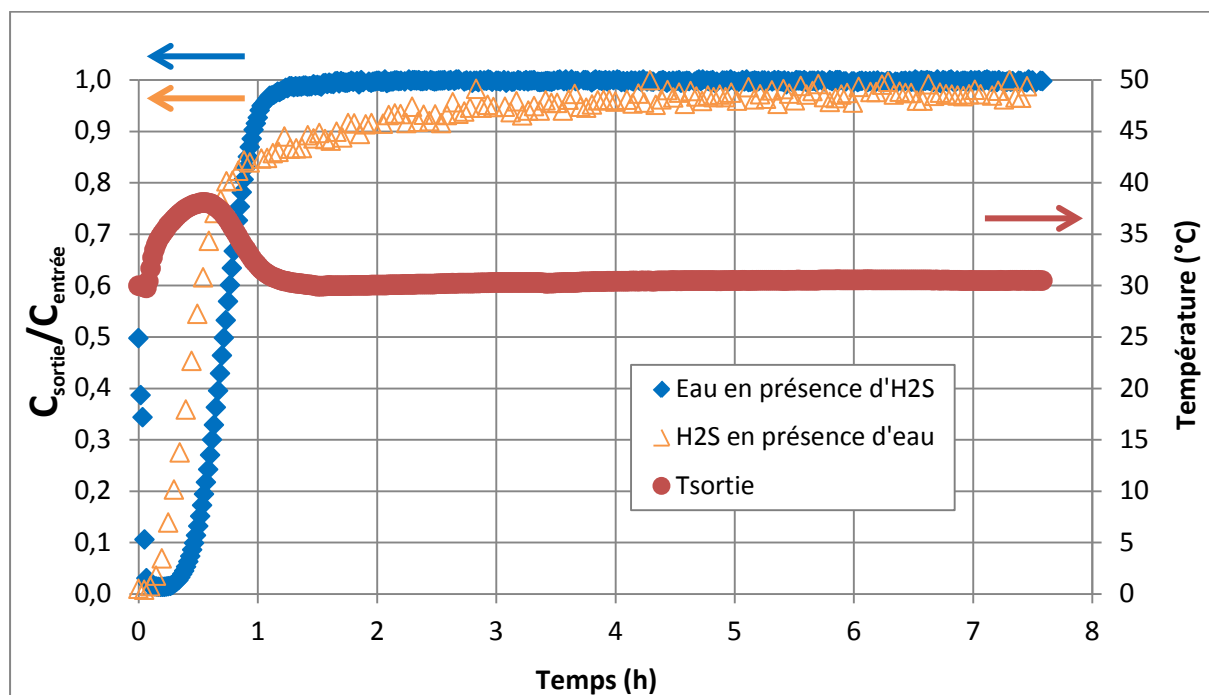


Figure 37 : Courbe de percée de l'eau et suivi de la température en sortie de colonne d'adsorption en fonction du temps lors de l'adsorption sur Z d'un gaz humide pollué par H₂S – Superposition avec la courbe de percée d'H₂S associée. $m_z = 10$ g ; $C_{H_2S_entrée} = 80$ ppmv ± 2 ppmv ; matrice N₂ humide ($\approx 14,5$ g_{eau}/m³_{gaz}) ; débit = 4 NL/min ; T_{amb} ; P_{atm}

D'autre part, la percée d'H₂S (immédiate) se produit avant celle de l'eau (30 min), et la quasi saturation de Z en H₂S ($C_{H_2S_sortie}/C_{H_2S_entrée} = 0,9$) est atteinte en même temps que la saturation de Z en eau (Figure 37). Il est ainsi possible de supposer que la « tête » du front d'adsorption d'H₂S progresse en amont du front d'eau (là où les sites actifs sont encore disponibles avant « monopolisation » par l'eau qui est adsorbée en priorité). Les essais réalisés avec 30 g de Z montrent également **une progression du front d'adsorption d'H₂S imposée par le front d'eau** (percée simultanée de l'eau et d'H₂S), confirmant l'existence d'un lien entre les phénomènes d'adsorption des deux espèces. Finalement, quand l'adsorbant est saturé en eau, l'adsorption d'H₂S semble très limitée.

Dans cette expérience, la capacité d'adsorption de l'eau en présence d'H₂S déterminée à partir des mesures des sondes d'humidité est de 237 mg_{eau}/g_Z (Tableau 31). Dans les essais correspondants avec l'eau seule, les mesures donnent 250-257 mg_{eau}/g_Z. Finalement, pratiquement **la même quantité d'eau est adsorbée ; la présence d'H₂S a donc peu d'influence**. Ces résultats confirment que **l'adsorption de l'eau est privilégiée face à H₂S**.

b. Charbon actif imprégné

La Figure 38 compare les courbes de percée obtenues pour H₂S en présence ou non d'humidité dans le gaz ($C_{eau_entrée} = 0$ ou 14,5 g_{eau}/m³_{gaz}) pour le CAI et la Z.

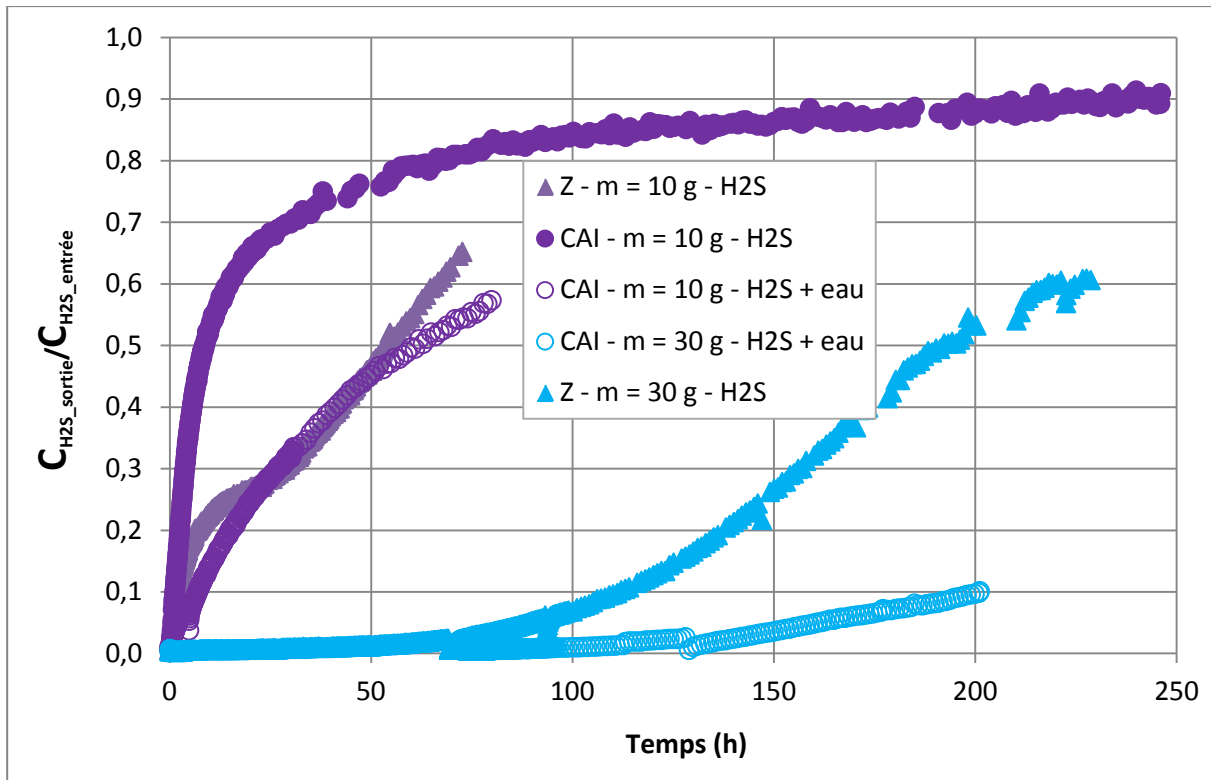


Figure 38 : Courbes de percée du CAI pour H₂S : influence de l'humidité du gaz (sec ou $\approx 14,5 \text{ g/m}^3$) – Comparaison avec les courbes de percée de Z sur gaz sec – $C_{H_2S_entrée} = 80 \text{ ppmv} \pm 2 \text{ ppmv}$; matrice N₂ ; débit = 4 NL/min ; T_{amb} ; P_{atm}

Avec 10 g de CAI, la percée est immédiate (sur gaz humide comme sur gaz sec) en raison de la faible épaisseur de lit ; en revanche, la saturation est moins rapide en présence d'humidité dans le gaz. Le ratio $C_{H_2S_sortie} / C_{H_2S_entrée} = 0,5$ est atteint après 8,5 h avec un gaz sec et après 61 h avec un gaz humide. En augmentant la masse (de 10 à 30 g), la percée est retardée. Avec seulement 30 g de CAI, la concentration seuil de $C_{H_2S_sortie} = 1 \text{ ppmv}$ en matrice humide est atteinte après 110 h au lieu de quelques minutes avec 10 g.

D'après les courbes de percée (Figure 38), les performances de 10 g de Z sur gaz sec sont équivalentes à celles de 10 g de CAI sur gaz humide, au moins jusqu'à $C_{H_2S_sortie} / C_{H_2S_entrée} = 0,5$ (au-delà, l'efficacité du CAI semble meilleure). En revanche, les performances de 30 g de CAI sur gaz humide sont meilleures que celles de 30 g de Z sur gaz sec : $C_{H_2S_sortie} = 1 \text{ ppmv}$ après respectivement 110 h (Tableau 32) et 48 h (Tableau 31). Ensuite, l'écart se creuse : après 200 h d'essai, $C_{H_2S_sortie} / C_{H_2S_entrée} = 0,10$ (CAI – gaz humide) contre 0,53 (Z – gaz sec). L'amélioration des performances en augmentant la hauteur de lit est donc significativement plus importante pour le CAI sur gaz humide que pour la Z sur gaz sec.

La quantité d'H₂S adsorbée à $C_{H_2S_sortie} / C_{H_2S_entrée} = 0,5$ par 10 g CAI en conditions humides est de 121 mg_{H₂S}/g_{CAI} (Tableau 32), soit environ 7 fois plus que sur gaz sec, et est comparable à celle pour 10 g de Z sur gaz sec (110 mg_{H₂S}/g_Z – Tableau 31). Avec 30 g, la quantité d'H₂S adsorbée à $C_{H_2S_sortie} = 1 \text{ ppmv}$ par le CAI sur gaz humide s'élève à 105 mg_{H₂S}/g_{CAI} contre 46 mg_{H₂S}/g_Z pour la Z sur gaz sec.

| Composés mineurs du gaz | H ₂ S | H ₂ S + eau | | eau |
|---|------------------|------------------------|------------------|------------------------------------|
| Masse (g) / hauteur de lit (cm) | 10 / 4,1 | 10 / 3,8 | 30 / 11,5 | 10 / 4,1 |
| T _{amb_moy} (°C) | 23 | 30 | 23 | 22 |
| Temps pour atteindre C _{H₂S_sortie} = 1 ppmv (h) | ≈ 0 | ≈ 0,2 | 110 | - |
| Quantité d'H ₂ S adsorbée à C _{H₂S_sortie} = 1 ppmv (mg _{H₂S} /g _{CAI}) | ≈ 0 | ≈ 1 | 105 | - |
| Quantité d'H ₂ S adsorbée à C _{H₂S_sortie} /C _{H₂S_entrée} = 0,5 (mg _{H₂S} /g _{CAI}) | 17 | 121 | - | - |
| Capacité d'adsorption d'eau (à saturation) (mg _{eau} /g _{CAI}) | - | 39 ^b | 145 ^b | 114 ^a -118 ^b |

^a pesée ^b sonde d'humidité

Tableau 32 : Comparaison des performances d'adsorption du CAI sur gaz sec et humide ($\approx 14,5 \text{ g}_{\text{eau}}/\text{m}^3_{\text{gaz}}$)
 $C_{\text{H}_2\text{S_entrée}} = 80 \text{ ppmv} \pm 2 \text{ ppmv}$; matrice N₂ ; débit = 4 NL/min ; T_{amb} ; P_{atm}

Une nette amélioration des performances d'épuration d'H₂S sur le CAI est constatée en présence d'un gaz humide, confirmant le besoin d'eau pour le bon « fonctionnement » du CAI.

Le comportement relatif à la saturation en eau du CAI (en présence ou non d'H₂S) est différent de celui de la Z. **Le CAI n'est pas avide d'eau** : C_{eau_sortie} (initialement à l'ambiante) augmente rapidement dès le début de l'essai et se stabilise à une valeur inférieure à C_{eau_entrée} ; l'humidité croît ensuite lentement jusqu'à atteindre C_{eau_entrée}. Contrairement à la Z, le phénomène exothermique associé à l'adsorption de l'eau est peu marqué.

En présence d'H₂S, la capacité d'adsorption de l'eau déterminée à partir des mesures des sondes d'humidité est de 39 mg_{eau}/g_{CAI} pour 10 g de CAI (Tableau 32). Dans les essais correspondants avec l'eau seule, les mesures donnent 114-118 mg_{eau}/g_{CAI}. Toutefois, en général, la réaction de chimisorption entre H₂S et l'imprégnant du CAI produit de l'eau (cf. équation (19)). Cette quantité non négligeable d'eau n'est pas prise en compte dans la mesure avec les sondes d'humidité. Il n'est donc pas possible de conclure quant à l'évolution de la capacité d'adsorption de l'eau en présence ou non d'H₂S.

Notons que plus le traitement est efficace (quantité d'H₂S adsorbée grande), plus le besoin en eau semble important. En effet, la capacité d'adsorption de l'eau mesurée au seul moyen des sondes d'humidité est de 145 mg_{eau}/g_{CAI} lors du test d'adsorption d'H₂S sur 30 g de CAI en conditions humides.

IV.6.3. D4 + eau

Les essais d'adsorption du D4 (30 ppmv) en présence d'humidité dans le gaz ont été conduits uniquement sur le GS, qui présente les meilleures performances d'adsorption sur gaz sec. L'humidité absolue du gaz en entrée de colonne est de 15,1 g_{eau}/m³_{gaz}, soit une humidité relative d'environ 70 % compte tenu de la température (23-24°C).

Les siloxanes sont hydrophobes et ont une faible solubilité dans l'eau. Kochetkov [2001] propose une constante de Henry adimensionnelle déterminée expérimentalement de 24, qui est comparée à celle théorique de 259. Quelle que soit la valeur retenue pour le calcul, la quantité de D4 dissoute lors du barbotage est négligeable.

Les performances épuratoires du GS sont grandement affectées par l'humidité du gaz : la percée est rapide avec une saturation en 3 h contre 33 h sur gaz sec (Figure 39). En présence d'humidité, la pente de la courbe de percée est très raide ; le front d'adsorption est dit de type « choc », par analogie mathématique avec d'autres ondes de choc [Grévillet, 2004]. Il existe une véritable

discontinuité de concentration entre les zones amont et aval du front, suggérant un front d'adsorption très fin.

Avec 10 g de GS, la percée (considérée à $C_{D4_sortie}/C_{D4_entrée} = 1\%$) a lieu après 0,8 h sur gaz humide contre 7 h sur gaz sec et le seuil de tolérance $C_{D4_sortie} = 15$ ppmv est atteint en 2 h contre 23 h respectivement.

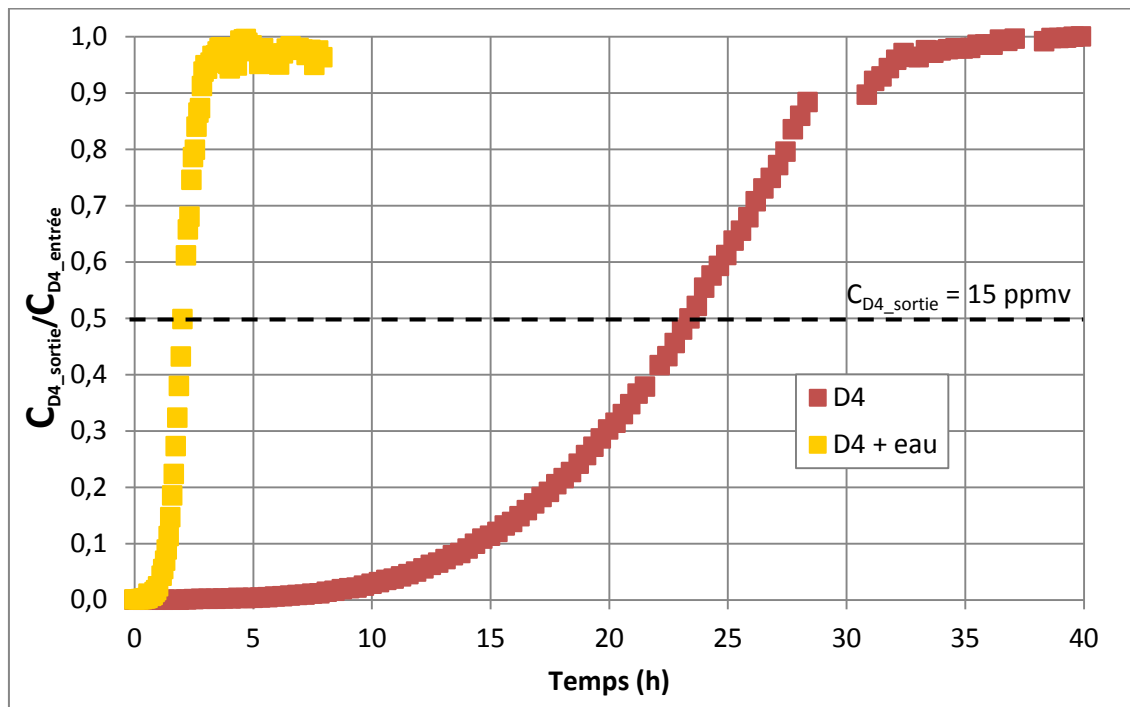


Figure 39 : Courbes de percée du GS pour D4 – Influence de l'humidité du gaz (sec ou $\approx 15,1 \text{ g}_{\text{eau}}/\text{m}^3_{\text{gaz}}$)
 $m_{\text{GS}} = 10 \text{ g}$; $C_{D4_entrée} = 30 \text{ ppmv} \pm 2 \text{ ppmv}$; matrice N_2 ; débit = 4 NL/min ; T_{amb} ; P_{atm}

La capacité d'adsorption du D4 en présence d'eau est effectivement réduite à $21 \text{ mg}_{D4}/\text{g}_{GS}$ contre $216 \text{ mg}_{D4}/\text{g}_{GS}$ en l'absence d'eau dans le gaz (Tableau 33). Ce résultat est en accord avec l'étude de Schweigkofler et Niessner [2001], qui montre qu'une humidité relative du gaz supérieure à 20 % dégrade significativement les capacités d'adsorption des siloxanes (L2 et D5) par le GS.

La capacité d'adsorption de l'eau déduite des mesures des sondes vaut $300 \text{ mg}_{\text{eau}}/\text{g}_{GS}$; cette valeur est proche de la gamme de $309\text{-}324 \text{ mg}_{\text{eau}}/\text{g}_{GS}$ obtenue pour l'adsorption de l'eau seule. Les courbes de percée obtenues pour l'eau en présence ou non de D4 se superposent. Ainsi, **une compétition à l'adsorption entre le D4 et l'eau est mise en évidence, avec une adsorption préférentielle de l'eau.**

| Composés mineurs du gaz | D4 | D4 + eau | eau |
|--|----------------------|----------|----------------------|
| $T_{\text{amb_moy}}$ (°C) | 27 | 24 | 23 |
| Temps pour atteindre $C_{D4_sortie}/C_{D4_entrée} = 1\%$ (h) | 7 | 0,8 | - |
| Temps pour atteindre $C_{D4_sortie} = 15 \text{ ppmv}$ (h) | 23 | 2 | - |
| Capacité d'adsorption du D4 (à saturation) ($\text{mg}_{D4}/\text{g}_{GS}$) | $216^c\text{-}259^a$ | 21^c | - |
| Capacité d'adsorption de l'eau (à saturation) ($\text{mg}_{\text{eau}}/\text{g}_{GS}$) | - | 300^b | $324^a\text{-}309^b$ |

^a pesée

^b sonde d'humidité

^c GC

Tableau 33 : Comparaison des performances d'adsorption du GS sur gaz sec et humide ($\approx 15,1 \text{ g}_{\text{eau}}/\text{m}^3_{\text{gaz}}$)
 $m_{\text{GS}} = 10 \text{ g}$; $C_{D4_entrée} = 30 \text{ ppmv} \pm 2 \text{ ppmv}$; matrice N_2 ; débit = 4 NL/min ; T_{amb} ; P_{atm}

La courbe de percée de l'eau et le profil de température en sortie de colonne d'adsorption sont représentés sur la Figure 40.

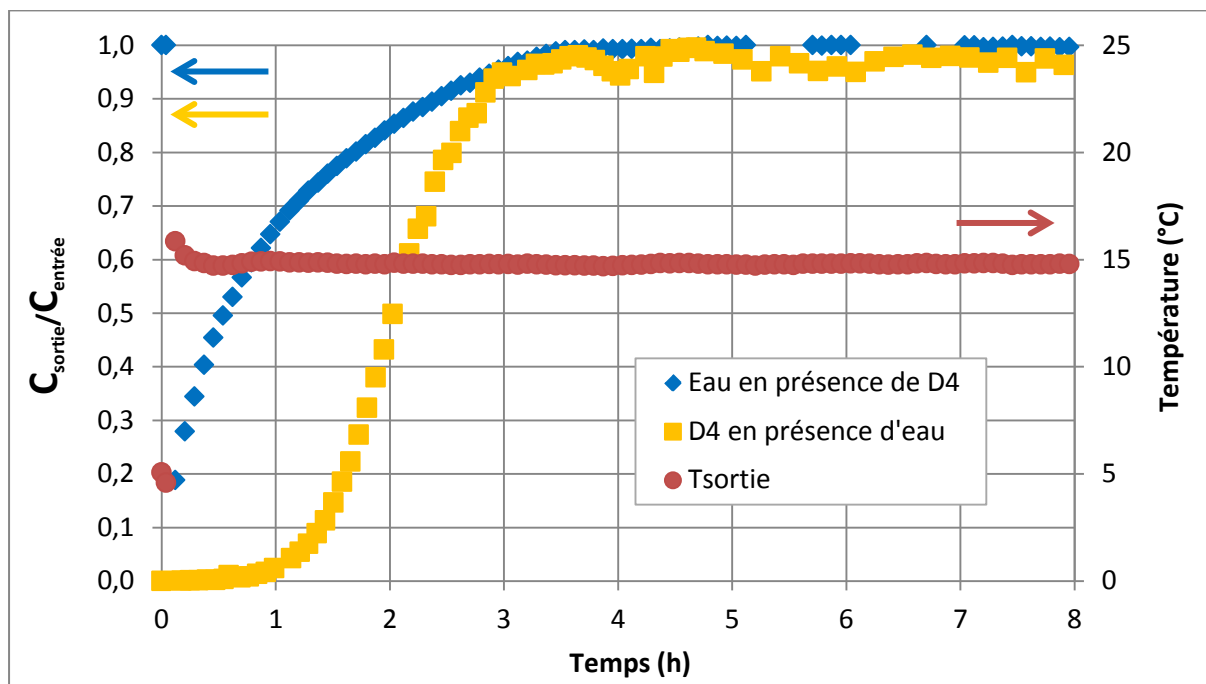


Figure 40 : Courbe de percée de l'eau et suivi de la température en sortie de colonne d'adsorption en fonction du temps lors de l'adsorption sur GS d'un gaz humide pollué par D4 – Superposition avec la courbe de percée du D4 associée – $m_{GS} = 10 \text{ g}$; $C_{D4_entrée} = 30 \text{ ppmv} \pm 2 \text{ ppmv}$; matrice N_2 humide ($\approx 15,1 \text{ g}_{\text{eau}}/\text{m}^3_{\text{gaz}}$) ; débit = 4 NL/min ; T_{amb} ; P_{atm}

L'humidité en entrée se stabilise rapidement autour de $15,1 \text{ g}_{\text{eau}}/\text{m}^3_{\text{gaz}}$. L'humidité en sortie (initialement à l'ambiante) commence par diminuer pendant quelques instants du fait de la déshydratation du gaz par le GS. La rétention de l'eau par le GS n'est pas totale. Le GS se sature ensuite progressivement en eau jusqu'à ce que $C_{\text{eau_sortie}} = C_{\text{eau_entrée}}$ au bout de 4 h. L'exothermicité (+ $1,5^\circ\text{C}$ au maximum) est moins forte que pour l'adsorption de l'eau seule (+ 5°C au maximum). Le maximum de température correspond au début de la phase d'adsorption de l'eau, puis la température diminue jusqu'à l'ambiante, atteinte quand le GS est saturé en eau. **La saturation en D4 survient légèrement avant la saturation en eau.**

IV.6.4. Synthèse

Le contrôle de l'humidité apparaît comme un enjeu majeur dans le choix et le dimensionnement d'un système de traitement efficace.

Concernant l'élimination du D4, le gel de silice identifié comme le plus efficace sur gaz sec est grandement affecté par la présence d'humidité dans le gaz. Concernant l'épuration d' H_2S , la zéolithe présente les meilleures performances sur gaz sec alors que le CAI est indiscutablement le plus efficace sur gaz humide. Ainsi, si le gaz est humide, l'utilisation du CAI est conseillée. En revanche, si le gaz à traiter est sec ou si une déshumidification poussée (comme souvent pratiquée) est nécessaire pour les autres unités de la filière, l'utilisation de la zéolithe semble intéressante. En vue d'une application pilote ou industrielle, **la caractérisation de l'humidité du gaz est donc importante.** Ces considérations sont prises en compte dans le Chapitre 6.

Afin de mieux cerner le comportement des adsorbants en présence d'eau dans le gaz et d'optimiser leur utilisation, il serait, dans l'idéal, intéressant de tester différentes humidités (plutôt que seulement sec versus humide comme entrepris dans cette étude). Pour ce faire, il est possible de faire barboter le gaz dans de l'eau à différentes températures.

IV.7. Régénération thermique

La possibilité de régénération *in situ* des adsorbants est un enjeu environnemental et financier de taille. L'objectif de cette partie est d'évaluer le potentiel de régénération des adsorbants usagés (Z + H₂S et GS + D4) par simple voie thermique. Les adsorbants usagés sont chauffés dans un four à 300°C (sans circulation de gaz de purge) pendant 24 h dans le but de désorber le polluant et ainsi régénérer l'adsorbant. Ils sont ensuite réutilisés dans un second cycle d'adsorption afin d'évaluer leur « nouvelle » performance.

IV.7.1. Z + H₂S

La zéolithe après régénération thermique est totalement inefficace pour la rétention d'H₂S ; la saturation est immédiate. Deux explications sont alors envisageables : soit la régénération est infructueuse, soit la structure cristalline de la Z est détruite par le traitement thermique.

Afin de trancher, un échantillon de Z vierge a été prétraité à 300°C pendant 24 h avant d'être utilisé dans un essai d'adsorption. La courbe de percée correspondante est présentée sur la Figure 41 en comparaison à celle sans prétraitement. Les performances en début d'essai sont moins bonnes qu'avec Z vierge mais non nulles. Au final, après 90 h, la saturation n'est toujours pas atteinte. Il n'y a donc pas de déstructuration de la Z à ce niveau de température et il est possible de conclure quant à la **non-régénération de l'adsorbant (Z ayant piégé de l'H₂S) par simple chauffage à 300°C.**

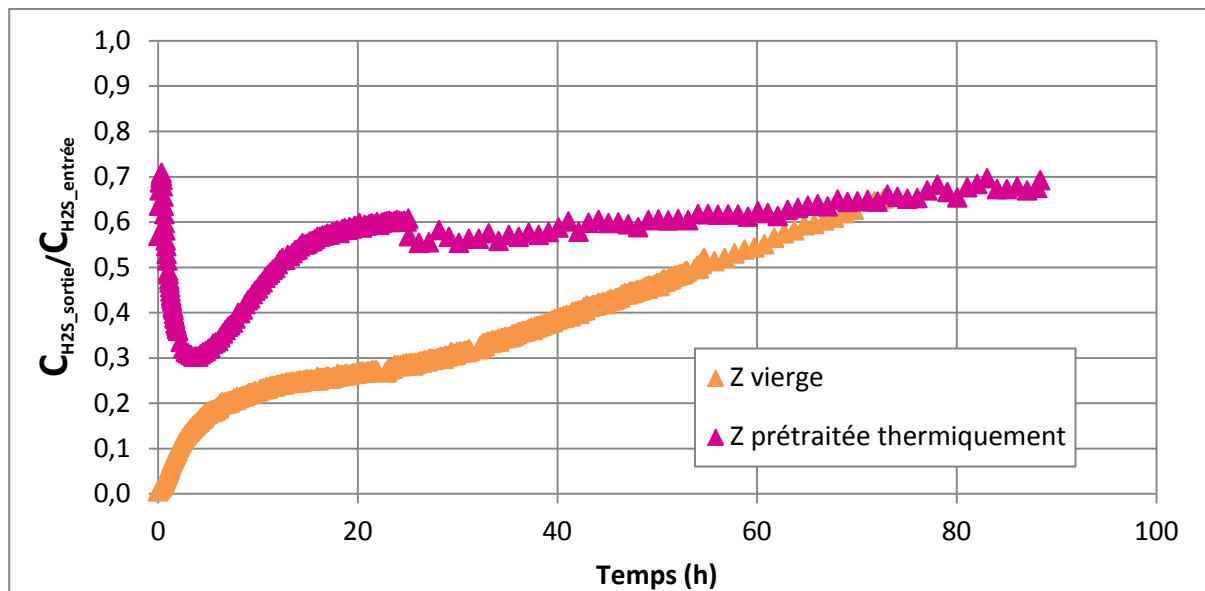


Figure 41 : Courbes de percée de la Z pour H₂S – Influence du prétraitement thermique (24 h à 300°C)
 $m_Z = 10 \text{ g}$; $C_{H_2S_entrée} = 80 \text{ ppmv} \pm 2 \text{ ppmv}$; matrice N₂ ; débit = 4 NL/min ; T_{amb} ; P_{atm}

Cette conclusion semble appuyée par des observations visuelles. Après l'essai de régénération de Z + H₂S, l'échantillon est ressorti noir du four, alors qu'aucun changement structural n'est visible pour Z prétraitée thermiquement : l'apparence en sortie du four est identique à celle de Z vierge.

Il est intéressant d'observer le profil de la courbe de percée obtenue pour 10 g de Z ayant subi un prétraitement thermique. Comme pour Z vierge sans prétraitement, la percée est immédiate, mais le ratio $C_{H_2S_sortie} / C_{H_2S_entrée}$ s'élève directement à 0,6-0,7. Ces performances médiocres dès les premières minutes de l'essai peuvent probablement s'expliquer par la déshydratation du cristal (eau liée) lors du chauffage à 300°C, l'eau des pores de la Z étant nécessaire à une adsorption efficace (cf. Chapitre 4, § II.1). Il est en effet montré au Chapitre 4 que la Z vierge contient une quantité non négligeable d'eau liée qui s'évapore entre 100 et 500°C. A noter cependant que dès la sortie du four, la Z se réhydrate rapidement (masse sortie four > masse entrée), comme lors de la détermination de l'humidité de la Z (Chapitre 2, § II.5). La Z se comporte comme une « éponge » avide d'eau. Toutefois,

cette eau est alors certainement retenue en surface (eau libre, non liée dans les pores) et les mécanismes d'adsorption sont probablement modifiés au démarrage de l'essai. Le ratio $C_{H_2S_sortie}/C_{H_2S_entrée}$ diminue ensuite jusqu'à 0,3 (atteint 2,5 h après le début de l'expérience). Ceci est signe de l'amélioration des performances épuratoires, qui restent toutefois inférieures à celles de Z vierge. Une fois le processus d'adsorption complètement amorcé, il y a probablement formation d'eau dans les pores, favorisant la rétention d' H_2S . Le ratio reste stable à ce minimum pendant plus de 2 h avant d'augmenter progressivement jusqu'à 0,6 ($t = 20$ h). La courbe de percée présente alors un pallier (augmentation très lente du ratio de 0,6 à 0,7) jusqu'à la fin de l'expérience (88 h).

Sans considérer les deux premières heures de l'essai, les profils avec et sans prétraitement thermique sont comparables, avec deux phases successives : d'abord une augmentation rapide de $C_{H_2S_sortie}/C_{H_2S_entrée}$, puis une augmentation nettement plus lente. En translatant la courbe de Z prétraitée vers l'origine (point à $t = 2$ h ramené à l'origine), les deux profils sont presque superposés pendant les 20 premières heures de l'essai. Notons qu'au-delà de 25 h, la pente de la courbe de percée de Z prétraitée est inférieure à celle de Z vierge. Même si la quantité d' H_2S retenue par unité de temps est plus faible avec Z prétraitée ($C_{H_2S_sortie}/C_{H_2S_entrée}$ plus grand), les performances se dégradent moins vite ($C_{H_2S_sortie}/C_{H_2S_entrée}$ plus stable). Ce comportement pourrait être la conséquence d'une activation thermique à la vapeur de la Z lors du prétraitement, qui provoquerait une augmentation du réseau poreux dans le « ciment » liant les cristaux de zéolithe.

Finalement, la quantité d' H_2S adsorbée par la Z prétraitée après 70 h est de $90 \text{ mg}_{H_2S}/\text{g}_Z$ contre $130 \text{ mg}_{H_2S}/\text{g}_Z$ pour la Z vierge non prétraitée, soit une réduction de 30 %. Il a été montré dans le paragraphe IV.6.2a que **la présence d'humidité dans le gaz pollué dégradait fortement les performances épuratoires de la Z ; cependant, une Z anhydre ne convient pas non plus**. Monteleone et al. [2011] ont également constaté une réduction des performances des adsorbants testés après traitement thermique et l'expliquent par un manque d'eau pour initier les réactions.

IV.7.2. GS + D4

L'échantillon de GS utilisé lors de l'essai d'adsorption du D4 à $T_{consigne} = 50^\circ\text{C}$ (IV.4.2) a été régénéré par voie thermique avant d'être réutilisé dans une nouvelle expérience à $T_{consigne} = 50^\circ\text{C}$. Les courbes de percée obtenues sont comparées sur la Figure 42.

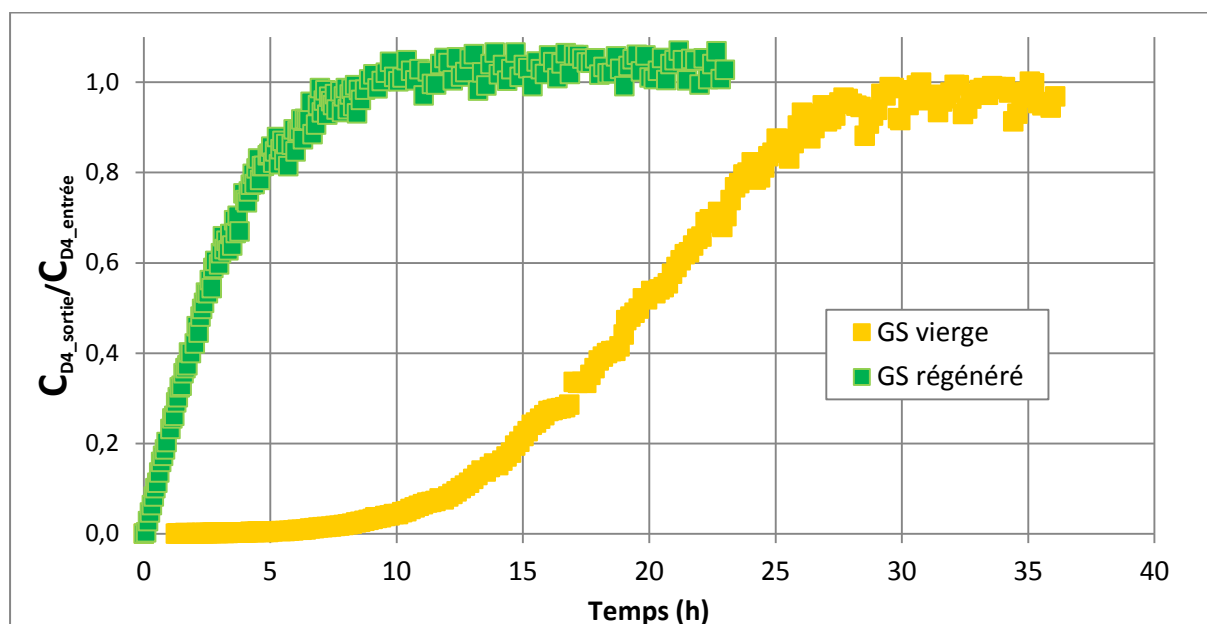


Figure 42 : Courbes de percée du GS pour le D4 – Influence de la régénération thermique
 $m_{GS} = 10 \text{ g}$; $C_{D4_entrée} = 30 \text{ ppmv} \pm 2 \text{ ppmv}$; matrice N_2 ; débit = 4 NL/min ; $T_{consigne} = 50^\circ\text{C}$; P_{atm}

Après régénération, la percée survient immédiatement, vraisemblablement parce que très peu de sites sont disponibles pour l'adsorption. La capacité d'adsorption après régénération est faible ($21 \text{ mg}_{\text{D4}}/\text{g}_{\text{GS}}$), et réduite de presque 90 % par rapport à celle du GS vierge à $T_{\text{consigne}} = 50^\circ\text{C}$ ($188 \text{ mg}_{\text{D4}}/\text{g}_{\text{GS}}$ – Tableau 29). **La régénération thermique semble donc compromise dans ces conditions.** Ces conclusions recoupent celles tirées des analyses de thermo-désorption et de calorimétrie différentielle couplée à de la thermogravimétrie développées dans le Chapitre 4, § II.2.6 et II.2.7. Dans ce chapitre, les mécanismes d'interaction entre le GS et le D4 sont approfondis et les aspects liés à la désorption rediscutés.

IV.8. Synthèse

Différents paramètres d'influence ont été étudiés pour qualifier et quantifier leur impact sur les performances épuratoires en vue de garantir un biogaz de qualité compatible avec l'unité de valorisation « reformeur + SOFC ». Les principaux résultats sont résumés dans le Tableau 34.

| | t_{seuil} | q_{seuil} |
|---|--------------------------|--------------------------|
| Augmenter la hauteur de lit/masse | ↗↗ | ↗→ |
| Augmenter le débit/la vitesse du gaz | ↘ | ↘ |
| Augmenter la concentration en polluant | ↘ | ↘ |
| Augmenter la température | →↘ | →↘ |
| Epurier un mélange $\text{H}_2\text{S} + \text{D4}$ | ↘ | ↘ |
| Augmenter l'humidité du gaz | ↘↘↗ | ↘↘↗ |
| Régénération de l'adsorbant | Compromise Compromise | Compromise Compromise |

t_{seuil} : temps critique pour atteindre le seuil de tolérance

q_{seuil} : quantité adsorbée au seuil de tolérance

↗ Amélioration des performances

↘ Dégradation des performances

En orange : pour Z + H_2S

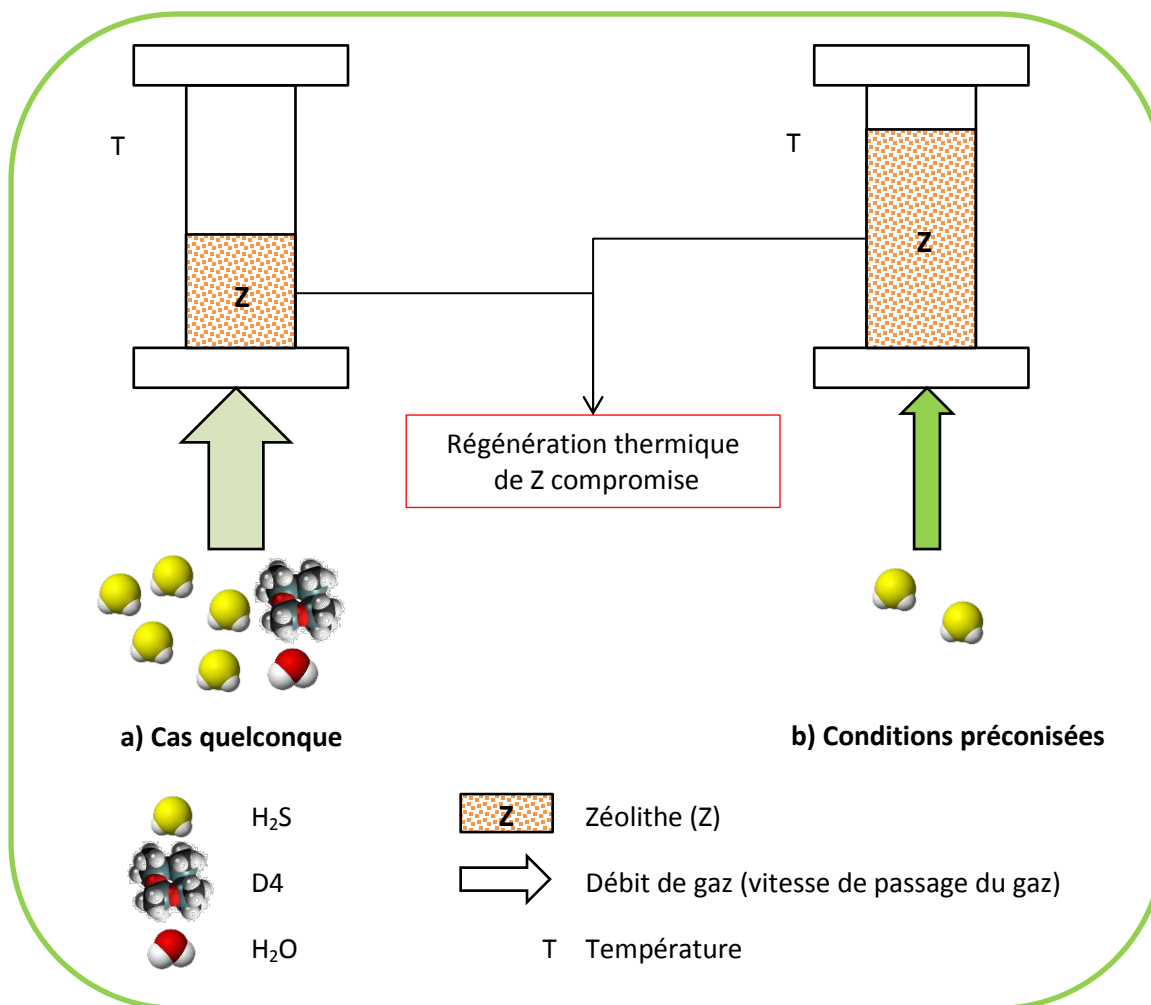
En rouge : pour GS + D4

En violet : pour CAI + H_2S

Tableau 34 : Evolution de l'efficacité du traitement d'affinage par adsorption en fonction des paramètres d'influence étudiés au laboratoire

Selon les couples adsorbat/adsorbant considérés (Z + H_2S et GS + D4 principalement), les conclusions ne sont pas nécessairement identiques. En termes d'exploitation, l'objectif est de repousser le temps critique (t_{seuil}) avant d'atteindre la concentration critique du seuil de tolérance, et de maximiser la charge en polluant de l'adsorbant (q_{seuil}) avant remplacement ; des préconisations sont proposées en ce sens et schématisées sur la Figure 43 pour Z + H_2S .

Une masse d'adsorbant et une hauteur de lit suffisantes doivent être mises en œuvre pour une application en pile à combustible SOFC où les niveaux de tolérance en polluants sont très faibles, en particulier pour H_2S . La hauteur de lit doit être bien supérieure à l'épaisseur du front d'adsorption pour éviter une percée précoce et assurer une meilleure saturation de l'adsorbant. En effet, augmenter la quantité d'adsorbant permet de réduire les fréquences de remplacement du matériau en retardant la percée, et (potentiellement) d'optimiser la quantité adsorbée au seuil avant le changement de la charge d'adsorbant. C'est le but recherché dans les installations utilisant des cuves d'adsorbants en série (cf. Chapitre 1, § II.6).

Figure 43 : Optimisation des conditions pour Z + H_2S

Etant donné le seuil critique exigeant, **une faible vitesse de passage du gaz est à privilégier** pour améliorer la rétention d' H_2S par la Z. La quantité adsorbée au seuil est supérieure à faible vitesse, ce qui permet ainsi d'optimiser la charge en polluant avant renouvellement. Ce phénomène semble s'estomper si la hauteur de lit est suffisante. Cependant, plus la vitesse du gaz est lente, plus la diffusion externe est lente. L'idéal est donc de se placer dans des conditions pour lesquelles le transfert de masse externe est favorisé. Aussi, il s'agit de dimensionner la section de la cuve d'adsorbant en fonction du débit à traiter pour obtenir une vitesse de passage du gaz adaptée, en prenant garde aux chemins préférentiels.

Le seuil critique est atteint plus tôt à forte concentration et la quantité d' H_2S adsorbée par Z au seuil est inférieure ; **le coût du traitement rapporté à la masse d' H_2S retenue est alors significativement augmenté**. Toutefois, dans un gaz brut, la concentration n'est pas un paramètre maîtrisé (variations journalières, saisonnières, en fonction des entrants) sur lequel il est possible de jouer pour optimiser le procédé. Il est cependant important de connaître son impact pour se prémunir des **risques encourus lors de fluctuations**. Etant donnés les seuils considérés pour H_2S , il est indispensable de prévoir une charge d'adsorbant tampon pour éviter toute percée prématurée en cas d'à-coup de concentration. Cette étude montre aussi l'intérêt d'une désulfuration préalable avant l'étape d'affinage (abattement et « stabilisation » de la concentration en H_2S).

La température, même si elle n'est pas aisée à contrôler sur site, peut être un facteur d'influence sur les performances épuratoires. Son impact est différent selon les couples adsorbat/adsorbant considérés, témoignant de mécanismes de rétention variés. **Pour Z + H_2S , la température ne semble pas avoir d'influence sur les courbes de percée** : la physisorption n'est sans doute pas le mécanisme

principal. En revanche, pour GS + D4, la capacité d'adsorption est améliorée à basse température, ce qui est en accord avec le principe de physisorption. **Des phénomènes d'adsorption/désorption des COVSi peuvent donc avoir lieu en fonction des variations de température.** De plus, la formation d'un possible produit de dégradation du D4 en présence de GS semble favorisée par l'augmentation de température.

La présence de polluants en mélange est susceptible de dégrader l'efficacité du système de traitement. **Sur Z, la capacité d'adsorption du D4 est peu modifiée en présence d'H₂S** ; en revanche, **l'adsorption d'H₂S est réduite en présence de D4.** La cinétique d'adsorption semble plus rapide pour le D4, qui occupe les sites d'adsorption avant H₂S. **Une combinaison d'adsorbants est préconisée** : le GS élimine d'abord le D4 (et les COVSi plus largement), puis la zéolithe retient H₂S sans compétition avec les COVSi.

Le comportement des adsorbants en présence d'humidité dans le gaz est très différent. **L'humidité dégrade les performances pour les couples Z + H₂S et GS + D4, mais les améliore significativement pour CAI + H₂S.** Le GS et la Z montrent une grande affinité pour l'eau qui s'adsorbe en priorité par rapport aux polluants, tandis que la présence d'eau est nécessaire pour une rétention efficace d'H₂S par le CAI. **Le contrôle de l'humidité est un enjeu majeur dans la conception d'un système de traitement efficace.**

Quel que soit le couple adsorbat/adsorbant considéré (Z + H₂S et GS + D4), **la régénération thermique** (chauffage à 300°C pendant 24 h) **est compromise.**

En conclusion, la stratégie de conception et de dimensionnement d'une unité de traitement doit s'appuyer sur les conclusions de l'étude paramétrique et s'adapter à l'application visée.

Chapitre 4 : Hypothèses sur les mécanismes d'adsorption

| | | |
|-------|--|-----|
| I. | Caractérisation des adsorbants..... | 143 |
| I.1. | Potentiel redox..... | 143 |
| I.2. | Analyse du soufre total en solution et des ions sulfates..... | 143 |
| I.3. | Thermogravimétrie – Analyse calorimétrique différentielle | 144 |
| I.4. | Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier..... | 145 |
| I.5. | Thermo-désorption | 146 |
| I.6. | Microscopie électronique en transmission – Spectroscopie X à dispersion d'énergie..... | 146 |
| I.7. | Microscopie électronique à balayage | 146 |
| II. | Résultats et hypothèses sur les mécanismes d'adsorption..... | 147 |
| II.1. | Zéolithe et H ₂ S..... | 148 |
| II.2. | Gel de silice et D4 | 170 |

Ce chapitre initie quelques pistes de réflexion quant aux mécanismes potentiels impliqués dans les phénomènes d'adsorption étudiés. Les hypothèses avancées sont majoritairement issues d'une caractérisation des adsorbants par différentes méthodes complémentaires. Les mécanismes envisagés sont présentés pour les couples adsorbat/adsorbant les plus performants au laboratoire sur gaz sec c'est-à-dire sulfure d'hydrogène (H₂S) et zéolithe (Z) d'une part, et octaméthylcyclotétrasiloxane (D4) et gel de silice (GS) d'autre part.

Les termes GS et GS vierge, et Z et Z vierge sont utilisés indifféremment pour identifier respectivement le gel de silice et la zéolithe avant adsorption. GS + D4 et Z + H₂S désignent respectivement le gel de silice après adsorption de D4 et la zéolithe après adsorption d'H₂S.

I. Caractérisation des adsorbants

Les adsorbants ont fait l'objet de caractérisations physico-chimiques présentées dans le Chapitre 2, § II. Des analyses supplémentaires avant et après adsorption de polluant ont été menées sur Z et GS afin de comprendre les modes d'action adsorbat/adsorbant. Les principes de mesure ainsi que les objectifs attendus sont détaillés ci-après.

I.1. Potentiel redox

Le potentiel d'oxydoréduction (redox) des lixiviats obtenus suivant le protocole décrit dans le Chapitre 2, § II.4 est déterminé à l'aide d'une sonde Ag/AgCl. Les mesures ont été réalisées pour la zéolithe vierge et après adsorption d'H₂S.

- Objectif : Définir les conditions redox du milieu pouvant expliquer certains mécanismes réactionnels.
Observer l'évolution du potentiel redox avant et après adsorption d'H₂S.

I.2. Analyse du soufre total en solution et des ions sulfates

L'analyse du soufre total contenu dans les lixiviats obtenus suivant le protocole décrit dans le Chapitre 2, § II.4 a été conduite par ICP-OES (LGCIE, INSA de Lyon) selon la norme NF EN ISO 11885 relative au dosage des éléments dissous. Le soufre total en solution comprend toutes les espèces ioniques soufrées solubles telles que, parmi les plus courantes, les sulfates, les thiosulfates et

certaines sulfures [Keller-Lehmann et al., 2006]. La bande spectrale à 181,978 nm a été utilisée pour la quantification. Les mesures ont été réalisées pour la zéolithe vierge et après adsorption d'H₂S.

Ces mêmes lixiviats ont été analysés par chromatographie ionique (LGCIE, INSA de Lyon). Une quantification des anions sulfates (SO₄²⁻) a été effectuée suivant la norme NF EN ISO 10304-2 relative aux eaux usées. Les mesures ont été réalisées pour la zéolithe vierge et après adsorption d'H₂S.

- Objectif : Quantifier le soufre total dissous après lixiviation afin de le comparer avec les résultats obtenus par GC.
Connaître la proportion soufre total/soufre oxydé en sulfate.

I.3. Thermogravimétrie – Analyse calorimétrique différentielle

La thermogravimétrie (TG) permet de suivre en continu, en fonction de la température, les variations de masse d'un échantillon, placé dans un four à température programmable et balayé par un flux de gaz vecteur. Les températures de déshydratation, de vaporisation ou de décomposition (par exemple) sont caractéristiques de chaque composé et permettent ainsi leur identification. Les phénomènes physico-chimiques associés à des pertes de masse sont généralement irréversibles.

L'analyse calorimétrique différentielle (ACD) permet de mesurer les flux de chaleur, absorbés ou dégagés par un échantillon, en fonction des transformations qu'il subit sous l'effet de la température. Ces mesures sont effectuées par rapport à une référence inerte, d'où le terme « différentielle ». Il est ainsi possible de visualiser des phénomènes réversibles (fusion, modification allotropique, ...) et irréversibles (déshydratation, décomposition, vaporisation, oxydation, ...). Le caractère endothermique ou exothermique associé à la transformation donne également des indications pour l'identification du phénomène.

Le couplage TG-ACD est utile pour l'exploitation des résultats. Par exemple, l'observation à une température donnée d'une perte de masse associée à un phénomène endothermique peut indiquer une décomposition d'un composé de l'échantillon. Cependant, dans des échantillons complexes, la multiplicité des phénomènes thermiques peut rendre difficile leur attribution en raison de chevauchements et superpositions éventuels. Pour plus de détails, le lecteur intéressé pourra consulter l'article des Techniques de l'Ingénieur de Wirth et al. [2014].

Des analyses thermogravimétriques couplées à la calorimétrie différentielle ont été réalisées sous atmosphère inerte (azote) et oxydante (air) (Labsys 1600 Setaram - LGCIE, INSA de Lyon). Les échantillons (adsorbants vierges et après adsorption de polluant) d'environ exactement 20 mg ont subi le programme de température suivant :

- Plateau : 25°C pendant 10 min
- Rampe : de 25°C à 850°C à 10°C/min
- Plateau : 850°C pendant 10 min
- Rampe : de 850°C à 25°C à 10°C/min.

Ce profil de température est répété deux fois de façon à pouvoir soustraire la ligne de base obtenue la seconde fois.

- Objectif : Réaliser un bilan matière sur les polluants et le recouper avec les résultats obtenus par GC.
Déterminer les températures de désorption ou de dégradation des espèces adsorbées.
Au regard de ces températures, identifier ces espèces, et émettre des hypothèses quant à la régénérabilité thermique des adsorbants.

I.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge est une analyse chimique et structurale basée sur le phénomène d'absorption qui se produit lorsqu'un rayonnement infrarouge traverse le matériau à étudier. Ce rayonnement est alors absorbé sélectivement, en fonction des vibrations excitées dans l'échantillon. En effet, chaque molécule ou groupement constituant le matériau possède des niveaux de vibration correspondant à des énergies précises. Lorsque la molécule est excitée à son énergie de vibration propre, elle absorbe l'énergie incidente, permettant ainsi la caractérisation des différentes liaisons présentes dans le matériau. La nature de l'information obtenue est dépendante de l'état physique de l'échantillon (gaz, liquide, solide) [Humbert et al., 2012].

Chaque liaison possède différents modes vibrationnels associés à une fréquence caractéristique. Les modes de vibration les plus détectables sont les élongations symétrique et asymétrique (*symmetric and asymmetric stretching*), et la déformation angulaire dans le plan (*bending*). La Figure 44 présente ces différents modes de vibration dans le cas d'une liaison Si-O-Si.

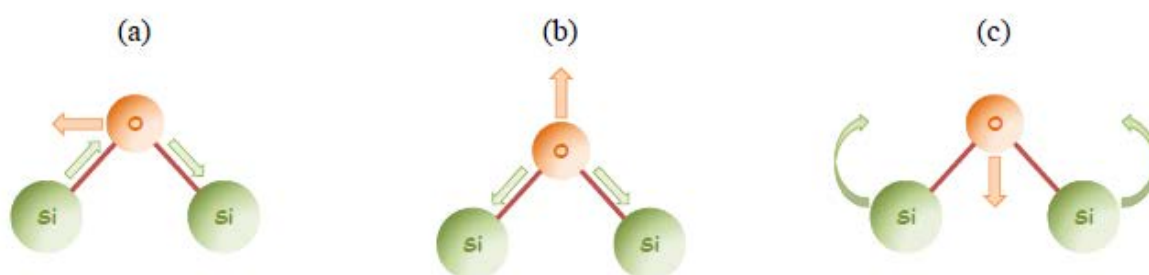


Figure 44 : Représentation de trois modes de vibration de la liaison Si-O-Si : (a) en élongation asymétrique, (b) en élongation symétrique et (c) en déformation angulaire dans le plan [Prud'homme, 2011]

Une élongation est un mouvement des atomes le long de l'axe de la liaison. Ce mouvement implique une variation de la distance interatomique. L'élongation est symétrique lorsque la symétrie moléculaire est conservée, et asymétrique sinon. La seconde exige plus d'énergie. Une déformation est un mouvement des atomes en dehors de l'axe de la liaison. Lors de ce mouvement, la distance interatomique reste constante. Ce mode de vibration est d'intensité plus faible que l'élongation.

Des échantillons d'adsorbant broyés (< 1 mm) avant et après adsorption de polluant ont été analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en mode ATR (réflexion totale atténuée) (LGCIE, INSA de Lyon). Le mode ATR permet d'analyser directement la poudre en la déposant sur le cristal de l'appareil, sans autre préparation préalable. Le spectre du D4 liquide a également été obtenu. Les spectres en absorbance ont été mesurés sur une gamme de nombres d'onde de 500 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Le logiciel OMNIC (Nicolet Instrument) a été utilisé pour l'acquisition des données et leur post-traitement. Pour s'affranchir du « bruit » lié à la présence du CO_2 de l'air et du diamant (cristal de l'appareil), le signal a été systématiquement corrigé en ramenant la ligne de base à zéro entre 2200 et 2000 cm^{-1} .

Une approche qualitative et comparative des spectres IR a été privilégiée plutôt qu'une identification fine des bandes d'absorption. En effet, identifier un composé à partir de sa signature spectrale requiert une expertise considérable. Il est plus aisé d'établir, en utilisant des évolutions d'une zone restreinte de cette empreinte, des changements de structure ou d'interactions moléculaires dépendant des niveaux d'énergie « sondés » par le rayonnement [Humbert et al., 2012]. Notons que l'absorbance est proportionnelle à la densité de liaisons. Si le matériau n'est pas altéré, les proportions des bandes ne doivent pas être modifiées.

- Objectif : Comparer les spectres avant et après adsorption : apparition/disparition de liaisons sans forcément les identifier (approche qualitative).
Comparer les spectres des adsorbants pollués et du polluant.

I.5. Thermo-désorption

Des essais de thermo-désorption à 350°C pendant environ 30 min sous gaz inerte (He) ont été effectués sur les adsorbants pollués Z + H₂S et GS + D4 ainsi que sur le GS vierge (Explorair, Pont-Evêque, France). L'expérience a également été réalisée sous air pour Z + H₂S. Le gaz désorbé est directement récupéré dans un sac d'échantillonnage. Pour quantifier les composés soufrés, l'échantillon gazeux est immédiatement analysé par micro-GC couplée à de la spectrométrie de masse (MS). Pour analyser les siloxanes, l'échantillon est ensuite piégé et pré-concentré sur un tube support adsorbant. L'analyse du gaz après « flash » thermo-désorption (TD) est finalement réalisée par GC-MS suivant la norme NF-EN-ISO 16017-1 [AFNOR, 2001] pour quantifier les siloxanes. L'étalonnage est réalisé pour les siloxanes cycliques D4 et D5, les siloxanes les plus légers étant quantifiés par rapport du D4, les plus lourds par rapport au D5.

- Objectif : Identifier les espèces désorbées.
Quantifier les polluants désorbés afin de réaliser un bilan matière à comparer avec les résultats obtenus par GC.
Emettre des hypothèses quant au potentiel de régénération thermique des adsorbants.

I.6. Microscopie électronique en transmission – Spectroscopie X à dispersion d'énergie

La microscopie électronique en transmission (MET - MATEIS, INSA de Lyon) a été utilisée pour faire des observations de surface de la zéolithe avant et après adsorption d'H₂S. Pour chaque échantillon (Z et Z + H₂S), une fine couche de matériau, prélevée au scalpel sur une particule d'adsorbant, est déposée sur une grille de cuivre carrée (maillage 50 µm) comportant un film de carbone perforé. Les observations à une échelle inférieure à 100 nm sont réalisées sous vide, à travers les trous du support. Les images obtenues sont semblables à des radiographies. La tension d'accélération des électrons est fixée à 200 kV, leur donnant une vitesse proche de celle de la lumière. La longueur d'onde des électrons étant de l'ordre du picomètre, la résolution est atomique. Contrairement aux microscopes optiques, l'utilisation d'une source différente de la lumière permet d'augmenter la résolution en s'affranchissant de la diffraction.

La spectroscopie X à dispersion d'énergie (*Energy dispersive X-ray spectrometry*, EDXS) utilise les rayons X caractéristiques générés dans un échantillon irradié par un faisceau d'électrons pour l'identification des éléments chimiques [Jouffrey et Karlik, 2008]. Elle est généralement employée pour la quantification des éléments lourds. Dans le cadre de cette étude, elle a quand même été utilisée pour l'analyse du soufre, qui n'a pas une masse molaire très élevée. Il convient de préciser qu'il s'agit d'une analyse élémentaire du soufre, mais sa spéciation n'est pas déterminée.

- Objectif : Obtenir une « image » de la Z vierge et après adsorption d'H₂S afin de valider visuellement les mécanismes d'adsorption proposés.
Obtenir des informations quant à la répartition du polluant sur la surface de la zéolithe.

I.7. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet l'obtention d'images en deux dimensions fournissant des indications sur le relief avec des résolutions de l'ordre du nm.

La MEB (MATEIS, INSA de Lyon) a été utilisée pour mettre en évidence les modifications topographiques du gel de silice après adsorption de D4. Pour chaque échantillon (vierge et après

adsorption), une particule entière d'adsorbant ainsi qu'une coupe ont été disposés sur un support adhésif afin de pouvoir étudier respectivement la surface et la section transversale de l'adsorbant. Les observations ont été réalisées sous vide. La tension d'accélération a été fixée à 1 kV pour éviter une accumulation de charges à la surface de l'échantillon isolant et obtenir une bonne résolution.

- Objectif : Obtenir une « image » du GS vierge et après adsorption de D4 afin de valider visuellement les mécanismes d'adsorption proposés.
Obtenir des informations topographiques quant à l'adsorption du polluant (phénomène de surface (couche superficielle) ou de profondeur (dans les pores) : répartition suivant la profondeur du grain).

II. Résultats et hypothèses sur les mécanismes d'adsorption

Les mécanismes potentiels mis en jeu dans les phénomènes d'adsorption étudiés sont discutés dans ce paragraphe, en s'appuyant principalement sur les résultats des caractérisations décrites précédemment (§ I et Chapitre 2, § II).

Afin d'ôter toute ambiguïté, une précision sur les notations utilisées est ici apportée. La référence au polluant adsorbé ou à sa quantité adsorbée ($m_{\text{polluant}}/g_{\text{adsorbant}}$) est exprimée en fonction de l'espèce gazeuse initiale que l'on cherche à éliminer (H_2S ou D4), mais ne présume pas de la forme sous laquelle elle est retenue dans l'adsorbant. Ce chapitre est notamment dédié à l'identification de cette forme.

Une question s'est posée pour la comparaison des bilans matière issus des mesures GC et des autres analyses. En effet, les références ne sont pas identiques : les quantités adsorbées obtenues par GC sont calculées par masse d'adsorbant vierge, alors que les autres mesures sont données par masse d'échantillon, c'est-à-dire par masse d'adsorbant pollué pour les échantillons après adsorption. Même si cela est critiquable, le parti pris a été de rapporter les résultats des analyses GC à la même référence (adsorbant pollué) selon l'équation (33) démontrée dans l'Annexe 5.

$$q_{\text{réf_pollué}} = \frac{q_{\text{réf_vierge}}}{1 + q_{\text{réf_vierge}}} \quad (33)$$

Avec,

$q_{\text{réf_pollué}}$, la masse de polluant adsorbée par unité de masse d'adsorbant pollué, en $g_{\text{polluant}}/g_{\text{adsorbant} + \text{polluant}}$
 $q_{\text{réf_vierge}}$, la masse de polluant adsorbée par unité de masse d'adsorbant vierge, en $g_{\text{polluant}}/g_{\text{adsorbant_vierge}}$

Il convient également d'aborder la question de la représentativité de l'échantillonnage. La plupart des caractérisations sont entreprises sur seulement quelques mg d'échantillon, voire à l'échelle d'une particule seulement. Il est donc souhaitable que ce prélèvement soit représentatif du système global, c'est-à-dire de l'ensemble du lit d'adsorbant. Or, au sein de la colonne d'adsorption, le taux de charge des particules est différent : l'adsorbant est saturé en entrée de colonne alors qu'il ne l'est pas forcément en sortie (gradient de concentration dans la colonne). En fonction de l'échantillon prélevé au hasard, il est alors possible de trouver des résultats supérieurs ou inférieurs au taux de charge moyen dans la colonne donné par les analyses GC. Certains écarts entre les quantités adsorbées déterminées par GC et au moyen d'autres techniques de caractérisation peuvent ainsi s'expliquer. De plus, l'état d'avancement du processus d'adsorption est différent selon la hauteur dans la colonne : les espèces retenues dans l'adsorbant ne sont donc pas nécessairement sous la même forme entre l'entrée et la sortie du lit.

II.1. Zéolithe et H₂S

Des mécanismes complémentaires de physisorption et réaction (chimisorption) ont été suspectés (Chapitre 3, § II.1) pour le couple Z + H₂S. La structure poreuse joue très probablement un rôle dans la capacité d'adsorption, et la composition chimique (analyse élémentaire, pH) permet vraisemblablement d'expliquer en partie les phénomènes de réaction. L'identification de la forme sous laquelle est retenu H₂S dans le lit est susceptible d'expliquer les difficultés de régénération thermique de l'adsorbant.

La chimie du soufre est complexe. Cet élément peut se présenter sous différents états d'oxydation, dont les principaux sont résumés sur la Figure 45. Dans la Z, le polluant peut *a priori* se trouver sous la forme de sulfure d'hydrogène (H₂S – forme initiale), de sulfures ou hydrosulfures métalliques (M₂S_n ou M(HS)_n, M étant un métal dont le cation est de la forme Mⁿ⁺), de soufre élémentaire (S⁰), de thiosulfates de métal (M₂(S₂O₃)_n), de tétrathionate (S₄O₆²⁻), de dioxyde de soufre (SO₂) ou autres oxydes de soufre (SO_x), de sulfites (SO₃²⁻), ou encore de sulfates métalliques (M₂(SO₄)_n).

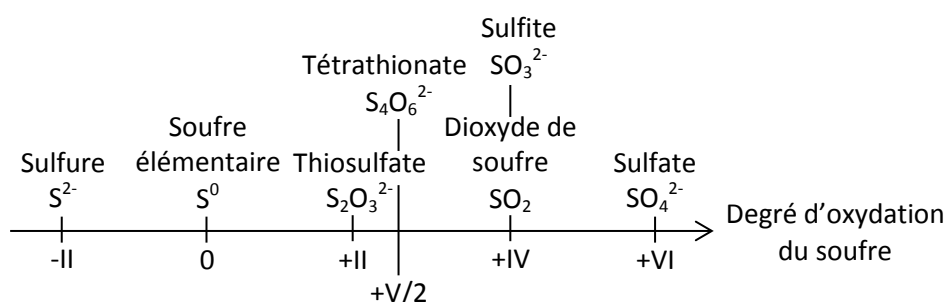


Figure 45 : Principaux degrés d'oxydation du soufre

Les échantillons pollués utilisés pour les caractérisations ne sont pas tous issus du même essai d'adsorption. Par conséquent, ils ne possèdent pas la même charge de polluant (Tableau 35). Par la suite, ces échantillons sont notés Z + H₂S_0 à Z + H₂S_6.

| Echantillon | Quantité d'H ₂ S adsorbée | |
|------------------------|--|--|
| | mg _{H₂S} /g _Z | mg _S /g _{Z + H₂S} |
| Z + H ₂ S_0 | 133 | 110 |
| Z + H ₂ S_1 | 180 | 144 |
| Z + H ₂ S_2 | 252 | 189 |
| Z + H ₂ S_3 | 113 | 95 |
| Z + H ₂ S_4 | 126 | 105 |
| Z + H ₂ S_5 | 195 | 153 |
| Z + H ₂ S_6 | 252 | 189 |

Tableau 35 : Quantité d'H₂S adsorbée (méthode « GC ») dans différents échantillons Z + H₂S

II.1.1. Analyse élémentaire

Pour rappel, la zéolithe 13X étudiée est un aluminosilicate hydrophile de type Faujasite-NaX composée majoritairement de silicium (21 % en masse), d'aluminium (14 % en masse), de sodium (10 % en masse) (Tableau 15) ainsi que d'oxygène. La **présence de métaux** : aluminium et sodium (métal alcalin) peut avoir **un rôle de catalyseur** des réactions chimiques. Le pouvoir catalytique des traces de fer (0,7 % massique), de magnésium (0,8 % massique) et de calcium (0,5 % massique) n'est pas non plus à exclure. Nguyen-Thanh et Badosz [2005] ont montré que l'imprégnation d'un charbon actif avec du fer (1,3 %) doublait sa capacité d'adsorption.

II.1.2. Contenu en soufre total

La quantité de soufre total dans l'échantillon de zéolithe vierge est sous la limite de quantification ($< 0,01$ % en masse). Après adsorption d' H_2S , l'échantillon Z + H_2S_0 en contient 12,6 % en masse, soit une quantité adsorbée de l'ordre de $126 \text{ mg}_S/\text{g}_{Z+H_2S}$. Ces résultats concordent avec les données issues des analyses GC : $110 \text{ mg}_S/\text{g}_{Z+H_2S}$ (Tableau 35).

Comme indiqué dans le Chapitre 3, § II.1, le bon recoupement des deux bilans matière suggère la **formation d'espèces fortement liées** pendant le processus d'adsorption puisqu'aucune désorption d' H_2S (ou autre composé soufré) ne semble avoir eu lieu durant les étapes de broyage et micro-broyage précédant l'analyse.

II.1.3. pH du lixiviat

Le pH des adsorbants semble avoir un rôle important dans les performances épuratoires d' H_2S (Chapitre 2, § II.1). En effet, le gel de silice, seul adsorbant acide étudié ($\text{pH}_{\text{lixiviat}} = 2,5$ – Tableau 17), est totalement inefficace dans l'élimination d' H_2S alors que les autres adsorbants basiques ($\text{pH}_{\text{lixiviat}} > 9,0$) sont capables d'adsorber plus ou moins d' H_2S . Une réaction acido-basique mettant en jeu H_2S est ainsi envisagée.

a. Résultats des mesures

Le pH du lixiviat de la zéolithe vierge est basique et s'élève à 10,0 (Tableau 36). En général, ces propriétés basiques viennent des cations de la Z (Na^+ principalement dans le cas de la Z étudiée ici) qui permettent de « capturer » les molécules acides en modifiant la densité électronique des atomes d'oxygène de la structure [Mve Mfoumou, 2012]. Après adsorption d' H_2S , le lixiviat obtenu s'acidifie jusqu'à un pH de 6,3-7,3 (Tableau 36). Aucune relation directe entre le pH du lixiviat et la quantité d' H_2S adsorbée dans l'échantillon n'a pu être clairement mise en évidence. Notons qu'une acidification après adsorption d' H_2S est logiquement constatée pour l'ensemble des adsorbants basiques testés ; elle est d'autant plus importante que les adsorbants sont performants dans l'épuration d' H_2S ($\Delta\text{pH}_Z > \Delta\text{pH}_{\text{CAI}} > \Delta\text{pH}_{\text{CA}}$).

| Adsorbant | pH | Quantité d' H_2S adsorbée ($\text{mg}_{H_2S}/\text{g}_Z$) |
|---------------|------|--|
| Z vierge | 10,0 | 0 |
| Z + H_2S_3 | 7,2 | 113 |
| Z + H_2S_4 | 7,3 | 126 |
| Z + H_2S_1 | 6,3 | 180 |
| Z + H_2S_5 | 7,2 | 195 |
| Z + H_2S_2 | 6,6 | 252 |

Tableau 36 : Mesures du pH du lixiviat pour différents taux de charge en H_2S de la zéolithe

b. Espèces prédominantes en fonction du pH

Il est important de garder à l'esprit qu' H_2S est un diacide faible, qui possède donc deux constantes d'équilibre ($\text{pK}_{a1} = 7,2$ et $\text{pK}_{a2} = 13,9$ [Yan et al., 2004]). Le diagramme de prédominance des espèces (Figure 46) montre les formes chimiques majoritaires (H_2S , HS^- ou S^{2-}) en fonction du pH en solution aqueuse. Notons que la seconde constante d'acidité n'est pas connue avec certitude. Selon les sources, la valeur de pK_{a2} varie de 12 à 19 [Myers, 1986].

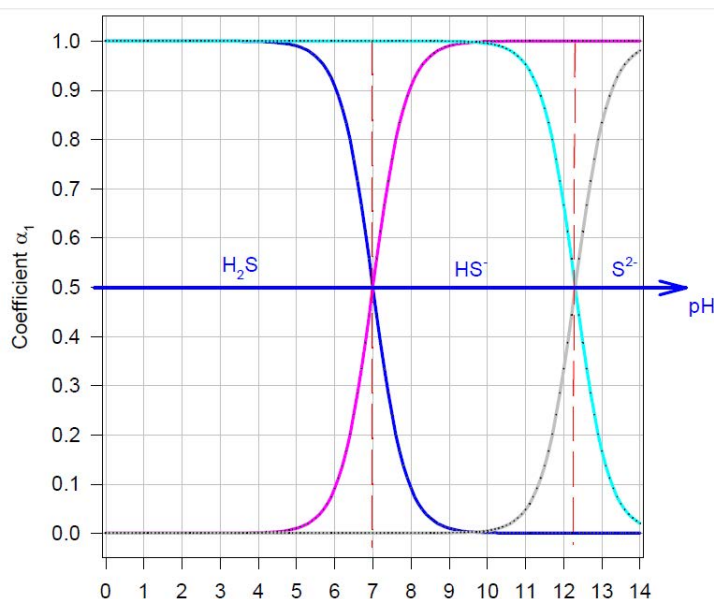


Figure 46 : Diagramme de prédominance des espèces H_2S , HS^- et S^{2-} en fonction du pH en solution aqueuse [Jacobini, 2000]

Ainsi, dans les mécanismes d'adsorption d' H_2S à la surface des adsorbants, le pH local dans le système poreux a un effet significatif, non seulement sur la capacité totale d'adsorption, mais également dans la spéciation des produits finaux ([Adib et al., 1999a ; Bagreev et Bandosz, 2001 ; Yan et al., 2004] : études sur des charbons actifs, imprégnés ou non). Un pH très basique ($\text{pH} > \text{pK}_{\text{a}2}$) est propice à la formation d'ions sulfures (S^{2-}). **Un pH basique ($\text{pK}_{\text{a}2} > \text{pH} > \text{pK}_{\text{a}1}$) favorise la dissociation d' H_2S en ions hydrosulfures (HS^-), puis, en milieu oxydant, leur oxydation en soufre élémentaire (S^0).** La diminution du pH ($< \text{pK}_{\text{a}1}$) inhibe la dissociation et résulte en l'adsorption physique d' H_2S .

Quand le pH est basique ($\text{pK}_{\text{a}2} > \text{pH} > \text{pK}_{\text{a}1}$), la concentration en HS^- est élevée ; en milieu légèrement oxydant, il se forme alors des polymères de soufre cycliques ou linéaires stables tels que S_8 [Adib et al., 1999b ; Yan et al., 2004]. L'oxydation de telles espèces soufrées est alors peu probable [Adib et al., 1999a]. Le soufre est un produit d'oxydation d' H_2S stable ; l'énergie d'activation nécessaire à son oxydation est élevée (environ 120 kJ/mol contre 35 kJ/mol pour l'oxydation d' H_2S) [Steijns et al., 1976].

Si le pH est proche de la neutralité (légèrement acide), l'oxydation du soufre élémentaire est possible et conduit à la formation d'oxydes de soufre (SO_2 et SO_3) [Bagreev et Bandosz, 2001].

Quand le pH est inférieur au seuil de 4,5, seule l'adsorption physique sous forme H_2S peut avoir lieu et la concentration en HS^- est négligeable. Un pH très acide, en milieu oxydant, suggère la présence d'acide sulfurique (H_2SO_4) ou sulfureux (H_2SO_3) [Yan et al., 2004].

c. Cas de Z + H_2S

Même s'il est important d'émettre des réserves sur la transposition des résultats en solution aqueuse au comportement dans le milieu poreux, dans les conditions de pH de la zéolithe étudiée, **H_2S est *a priori* majoritairement dissocié en HS^-** (au moins en début d'adsorption). En milieu légèrement oxydant, **la formation subséquente de soufre est escomptée**. La formation d'ions sulfures (S^{2-}) est peu probable et leur réaction avec des cations métalliques contenus dans Z (e.g. Na^+ , Ca^{2+} et Fe^{2+} , cf. II.1.1) pour former des sulfures métalliques est donc peu vraisemblable. En revanche, la persistance sous forme H_2S (adsorption physique) est éventuellement possible en fin d'expérience, quand le pH s'acidifie nettement. Rappelons que les essais d'adsorption n'ont pas été conduits jusqu'à saturation ; il faut donc s'attendre à ce que le phénomène d'acidification se poursuive.

Notons aussi que le biogaz est un gaz acide car il contient une proportion importante de CO_2 . D'ailleurs, l'eau éliminée du biogaz par condensation a généralement un pH proche de 4. Par

conséquent, il est possible que l'acidification de l'adsorbant soit plus rapide sur biogaz qu'en matrice N_2 .

Finalement, le pH local contrôle les mécanismes impliqués dans les pores ; une variation du pH pendant la réaction pourrait conduire à une variété de produits. C'est ce qu'ont montré Yan et al. [2004] dans leur étude du pH suivant la hauteur dans un lit de CA, constatant un milieu très acide en entrée de colonne et basique en sortie (pH proche de celui de l'adsorbant vierge) et mettant en évidence des espèces soufrées différentes.

En définitive, le mécanisme proposé serait donc plutôt **une combinaison « adsorption-dissociation-oxydation »** (que nous continuerons à nommer adsorption pour plus de lisibilité). La présence d'eau pour la dissociation et d'oxygène pour l'oxydation est donc indispensable.

Ainsi, il semble que les pores doivent être suffisamment petits pour retenir un film d'eau, même à faible humidité [Adib et al., 1999a]. L'existence d'eau dans les pores de la zéolithe étudiée est avérée (cf. § II.1.9a). Etant donné la structure cristalline de Z, la présence de plusieurs molécules d'eau (diamètre moléculaire 3,4 Å) par cavité est possible (235 molécules d'eau maximum par maille pour les zéolithes X [Yang, 2003]). Leur association par des liaisons hydrogène conduit à la formation d'un film d'eau dans les pores.

L'oxygène, quant à lui, est très présent dans la structure de la Z (majoritairement constituée d'oxydes d'aluminium et de silicium), mais est peut-être peu accessible. D'autre part, de l'air est piégé dans le réseau poreux avant de débiter l'adsorption. Cette quantité est possiblement utile à l'initiation de la réaction, mais probablement insuffisante sur la durée de l'essai. Finalement, la source d'oxygène la plus vraisemblable est la matrice gazeuse elle-même. Même si les essais d'adsorption ont été réalisés en matrice azote, il s'avère que la séparation de l'air par le générateur d'azote n'est pas parfaite. Ainsi, de l'oxygène est également présent à hauteur de 1 % en volume environ.

Nguyen-Thanh et Bandoz [2005] spécifient que le manque d'oxygène disponible peut conduire à l'arrêt de l'oxydation bien avant que l'ensemble des pores ne soit rempli de soufre.

II.1.4. Potentiel redox

Le potentiel redox standard (par rapport à l'électrode standard à hydrogène) est de 402 mV pour le lixiviat de la zéolithe vierge et de 453 mV pour les échantillons Z + H_2S_4 et Z + H_2S_5 . Dans tous les cas, le potentiel est supérieur à 400 mV : le milieu est donc oxydant. Le taux de charge (respectivement 126 mg_{H_2S}/g_Z et 195 mg_{H_2S}/g_Z – Tableau 35) ne semble pas affecter outre mesure la valeur du potentiel redox du lixiviat. La différence de potentiel avant et après adsorption n'est pas significative et entre pratiquement dans l'incertitude de mesure (± 50 mV). Une légère augmentation du potentiel peut être supposée après adsorption, indiquant une augmentation de la quantité d'espèces oxydées. Cette information consoliderait les hypothèses (oxydation d' H_2S) formulées dans le paragraphe II.1.3. En effet, il est vraisemblable que le potentiel après adsorption aurait diminué si H_2S (degré d'oxydation -II) était resté sous forme H_2S .

Le recoupement des premières données expérimentales est en faveur de la rétention d' H_2S sous forme S^0 dans la Z. Toutefois, sur le diagramme potentiel redox-pH du soufre (Figure 47), les données expérimentales se situent dans le domaine des sulfates et non dans le domaine du soufre (S^0) comme supposé. Précisons qu'il s'agit ici d'une étude du lixiviat et que les espèces soufrées présentes ne sont pas nécessairement représentatives de celles contenues dans le solide, certaines étant insolubles. D'après le diagramme, des sulfates sont probablement présents dans le lixiviat. Ce point est discuté dans le paragraphe II.1.5. De plus, le diagramme représente un état d'équilibre ; or, il est possible que le système soit dans un état intermédiaire stable. L'ensemble des espèces solubles telles que SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$ n'est pas représenté sur le diagramme. En général, l'interprétation des diagrammes potentiel redox-pH est souvent délicate.

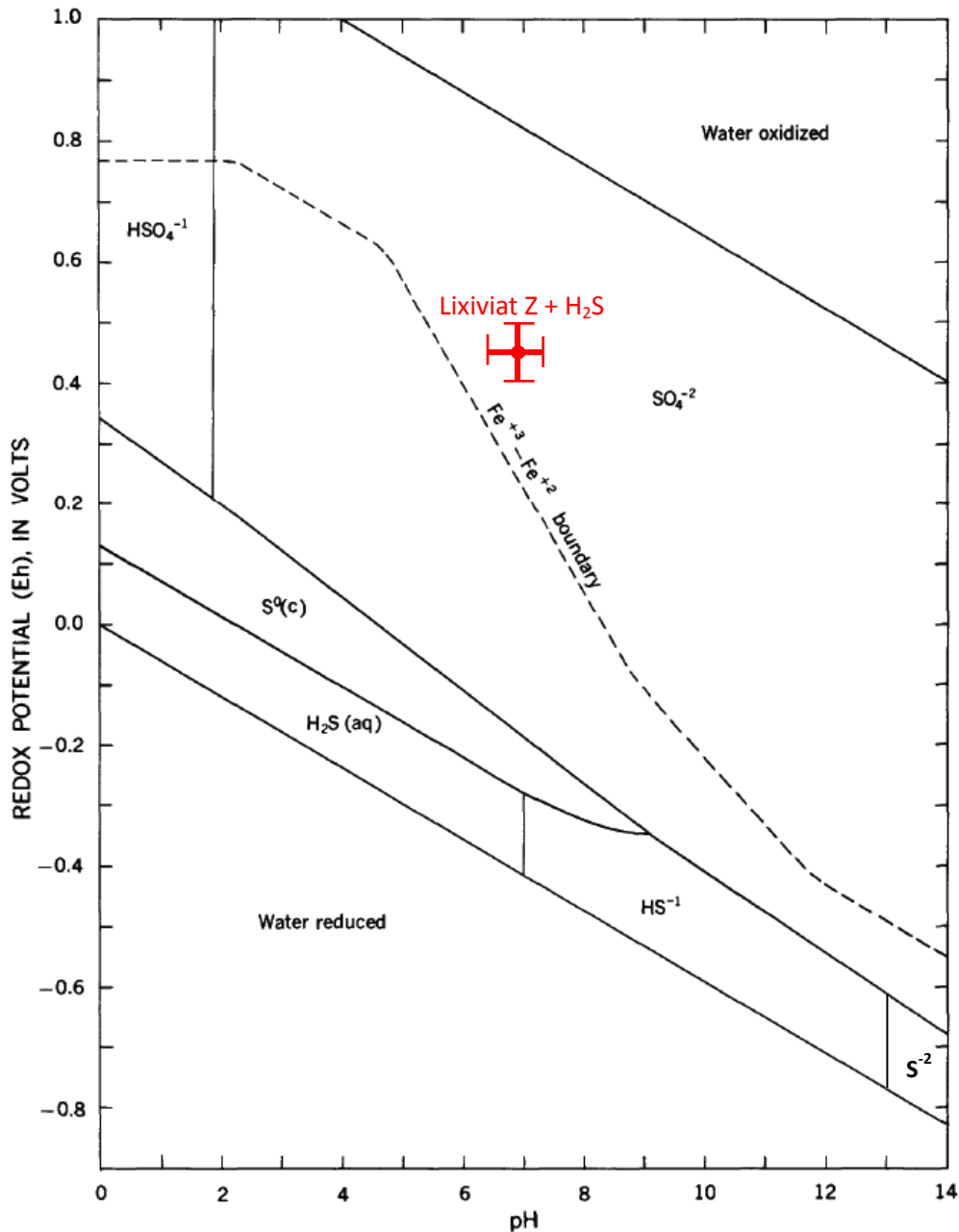


Figure 47 : Diagramme potentiel redox-pH du soufre
Domaine de stabilité des espèces soufrées susceptibles d'être présentes dans l'eau [Hem, 1960]

II.1.5. Analyse du soufre total en solution et des ions sulfates

Afin d'évaluer la solubilité des espèces soufrées retenues dans la zéolithe, une analyse du soufre total en solution a été réalisée après lixiviation. Parmi les espèces soufrées dissoutes, les sulfates ont été quantifiés.

a. Soufre total en solution

A partir de l'analyse du soufre total dissous dans le lixiviat et connaissant le rapport L/S (10 L/kg) utilisé pour la lixiviation, les mesures révèlent une quantité de soufre total en solution de 0,070 mg/g_Z pour Z, et de 21,5 et 15,1 mg/g_{Z + H₂S} pour les échantillons Z + H₂S_4 et Z + H₂S_5 respectivement (Tableau 37). Les teneurs en soufre total dissous sont naturellement plus élevées après adsorption d'H₂S.

II Résultats et hypothèses sur les mécanismes d'adsorption

| | Echantillons | | |
|--|--------------|------------------------|------------------------|
| | Z | Z + H ₂ S_4 | Z + H ₂ S_5 |
| S adsorbé (mg _s /g _{échantillon}) ^a | 0 | 105 | 153 |
| S total dissous (mg _s /L _{lixiviât}) ^b | 7,04 | 2150 | 1510 |
| S total dissous (mg _s /g _{échantillon}) | 0,070 | 21,5 | 15,1 |
| Ratio S total dissous/S adsorbé | N/A | 20,5 % | 9,8 % |
| SO ₄ ²⁻ (mg _{SO42-} /L _{lixiviât}) ^b | 20,5 | 1030 | 944 |
| S sous forme SO ₄ ²⁻ (mg _s /g _{échantillon}) | 0,068 | 3,4 | 3,2 |
| Ratio S sous forme SO ₄ ²⁻ /S total dissous | 97 % | 16 % | 21 % |
| pH | 10,1 | 7,3 | 7,2 |

^a Méthode « GC »

N/A : non applicable

^b L'incertitude sur les résultats est de 5 %

case grisée = mesure, case blanche = calcul

Tableau 37 : Quantification du soufre total dissous et des ions sulfates dans les lixiviats de Z et Z + H₂S – Comparaison avec la quantité de soufre adsorbée dans chaque échantillon

Cependant, la quantité de soufre total dissous mesurée dans les lixiviats des échantillons Z + H₂S ne représente que 10 à 20 % de celle adsorbée (Tableau 37 et Figure 48). Sans présumer de sa spéciation, **le soufre présent dans la zéolithe semble donc relativement peu soluble dans l'eau** : les conditions de lixiviation utilisées ne permettent qu'un relargage partiel.

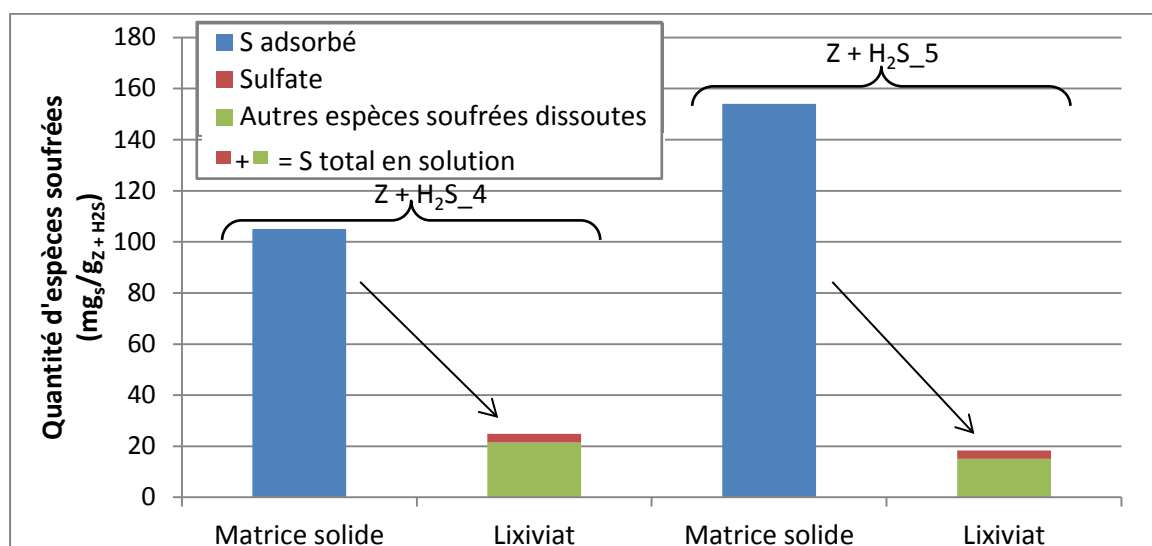


Figure 48 : Comparaison de la quantité de soufre adsorbée dans les échantillons Z + H₂S avec la quantité de soufre total dissous (dont SO₄²⁻) mesurée dans les lixiviats

Or, **le soufre élémentaire est insoluble dans l'eau**. Même après des temps d'équilibre supérieurs à un mois, la solubilité du soufre élémentaire dans l'eau est très faible ($1,9 \times 10^{-8}$ mol_S/kg_{eau}, soit environ 0,005 mg_S/L_{eau}) [Boulegue, 1978]. Au regard des hypothèses avancées dans le paragraphe II.1.3, il est alors possible de supposer qu'**une partie non négligeable du soufre piégé dans la zéolithe est probablement sous forme de soufre élémentaire**. A elle seule, cette analyse ne permet pas d'exclure la présence d'autres espèces sulfurées insolubles telles que des sulfures formés localement avec des métaux. Toutefois, cette hypothèse est contradictoire avec les considérations relatives au pH, discutées dans le paragraphe II.1.3.

b. Sulfates

En vue d'obtenir une spéciation partielle du soufre total dissous, une analyse ionique des sulfates (SO_4^{2-}), composés fortement solubles, a été réalisée (Tableau 37). Le lixiviat de la zéolithe vierge contient 0,068 mg_S/g_Z sous forme SO_4^{2-} , ce qui représente 97 % du soufre total dissous. La quantité de sulfates lixiviée est significativement plus importante dans les deux échantillons Z + H₂S avec respectivement 3,4 et 3,2 mg_S/g_{Z + H₂S}, mais ne représente que 16 à 21 % du soufre total dissous. **Les sulfates ne sont pas l'espèce soluble majoritaire** ; d'autres espèces solubles avec des degrés d'oxydation plus faibles (e.g. thiosulfates) sont donc présentes. **La faible proportion de sulfates mesurée (2-3 % du soufre adsorbé) tend également à confirmer que la forme sulfate n'est pas la spéciation majoritaire du soufre dans la zéolithe après adsorption d'H₂S.**

Soulignons cependant que les conditions de pH du lixiviat ne sont pas les mêmes pour les deux types d'échantillon. Z + H₂S étant plus acide que Z (pH_{lixiviat} = 7,2-7,3 contre 10,0 – Tableau 37), les sulfates tendent plus facilement à se solubiliser dans le lixiviat des échantillons Z + H₂S. En toute rigueur, il serait nécessaire de renouveler les mesures en tamponnant le lixiviat de Z à pH 7 pour comparer les résultats. Toutefois, les analyses sur solide indiquent une teneur en soufre total de la zéolithe vierge inférieure à 0,1 mg_S/g_Z (cf. § II.1.2), valeur qui ne peut dans tous les cas pas être dépassée dans le lixiviat.

La solubilité des ions (SO_4^{2-} par exemple) dépend du pH. Il aurait également été possible de réaliser une extraction des échantillons Z + H₂S en milieu acide. Cela aurait dû conduire à une dissolution plus importante des ions sulfates et donc à une teneur supérieure en soufre total dissous. Néanmoins, il paraît peu probable que les conclusions relatives à la faible solubilité du soufre adsorbé soient fortement modifiées, puisqu'à pH 7, les ions SO_4^{2-} ne représentent que 16 à 21 % du soufre total dissous, lui-même ne représentant que 10 à 20 % du soufre adsorbé.

Ajoutons que la part de soufre total en solution hors SO_4^{2-} représente 8 à 17 % de la quantité de soufre adsorbée, ce qui est comparable aux valeurs annoncées par Yan et al. [2004] pour le soufre élémentaire sous forme colloïdal (particules solides très fines non filtrées) [Bandosz, 2002].

II.1.6. Surface spécifique et porosité

La surface spécifique BET de la zéolithe étudiée est de 700 m²/g (Tableau 38), conformément aux valeurs indiquées par Sun et Meunier [2003] pour les zéolithes (500-800 m²/g – Tableau 9) et dans la gamme des autres adsorbants testés (690-1120 m²/g – Tableau 16). En revanche, la zéolithe présente le plus faible volume microporeux (0,26 cm³/g) par rapport aux autres adsorbants testés (0,38-0,54 cm³/g – Tableau 16). Caractéristique des tamis moléculaires, la distribution de la taille des pores est très fine, avec un pic centré à 9,3-9,5 Å (méthodes HK et DFT). En théorie, le diamètre des pores est de 7,4 Å pour les zéolithes 13X, résultant d'un assemblage régulier de tétraèdres (SiO₄ et AlO₄) en motifs appelés « cages » [Ruthven, 1984]. Comme pour l'ensemble des adsorbants étudiés, le diamètre des pores est supérieur à la taille de la molécule d'H₂S (3,373 Å [Mukhtar et al., 2012]), acceptant sans problème son encombrement stérique. Les caractéristiques structurales de la zéolithe ne sont donc *a priori* pas plus avantageuses pour l'élimination d'H₂S que celles des autres adsorbants évalués.

| Surface BET (m ² /g) | | Volume microporeux (cm ³ /g) | | Diamètre modal des pores (Å) | |
|---------------------------------|-------|---|-------|--|-----------------------|
| Avant | Après | Avant | Après | Avant | Après |
| 700 | 440 | 0,26 | 0,17 | 9,3 (HK), 9,5 (DFT) 7,4 (fournisseur) | 8,6 (HK) 8,8 (DFT) |

Tableau 38 : Surface BET, volume microporeux et diamètre modal des pores de la zéolithe avant et après adsorption d'H₂S

La première indication de la présence d'espèces adsorbées dans Z + H₂S est la diminution de la capacité d'adsorption physique de l'azote. **La surface spécifique et le volume microporeux mesurés**

après adsorption d'H₂S sont réduits d'un facteur 1,5 (Tableau 38). Une partie du réseau poreux n'est donc plus accessible. Ceci a également été mis en évidence qualitativement lors des tests de lixiviation. En effet, lors de l'immersion d'un échantillon de Z vierge dans l'eau, un important dégagement gazeux sous forme de petites bulles s'est produit conjointement au dégagement de chaleur associé à l'adsorption de l'eau fortement exothermique. En revanche, ce dégazage s'est avéré nettement plus faible lors des essais de lixiviation de Z + H₂S. Ceci atteste que la ou les espèces soufrées adsorbées engendrent une réduction du volume poreux et limitent ainsi la quantité de gaz piégée dans le réseau.

De plus, **le ou les composés soufrés adsorbés sont apparemment bien liés à l'adsorbant** car la désorption préalable à 300°C sous vide (cf. Chapitre 2, § II.3) n'a pas « libéré » les porosités. Adib et al. [1999a] considèrent qu'un dégazage à 120°C sous vide (10⁻⁵ Torr) élimine complètement les espèces physiquement adsorbées telles que l'H₂S et le SO₂ faiblement adsorbés, ainsi que les acides sulfurique (H₂SO₄) et sulfureux (H₂SO₃). En revanche, ils spécifient que le soufre élémentaire (s'il est produit) devrait se déposer sur les parois des pores et/ou bloquer les entrées de certains, réduisant ainsi le volume microporeux [Nguyen-Thanh et Bandosz, 2005]. Précisons que, comme pour le pH, Yan et al. [2004] ont réalisé une étude des caractéristiques structurales des adsorbants le long du lit. Ils constatent une réduction de la surface spécifique et du volume microporeux d'autant plus significative en entrée de colonne (jusqu'à 99 % de réduction), mettant en évidence l'état d'avancement de l'adsorption dans le lit.

Concernant le diamètre modal des pores, outre son intensité moindre, le pic de porosité après adsorption d'H₂S semble légèrement déplacé vers les faibles diamètres (Figure 49). Cette observation tend à confirmer **la présence de « dépôts » dans les pores réduisant leur diamètre.**

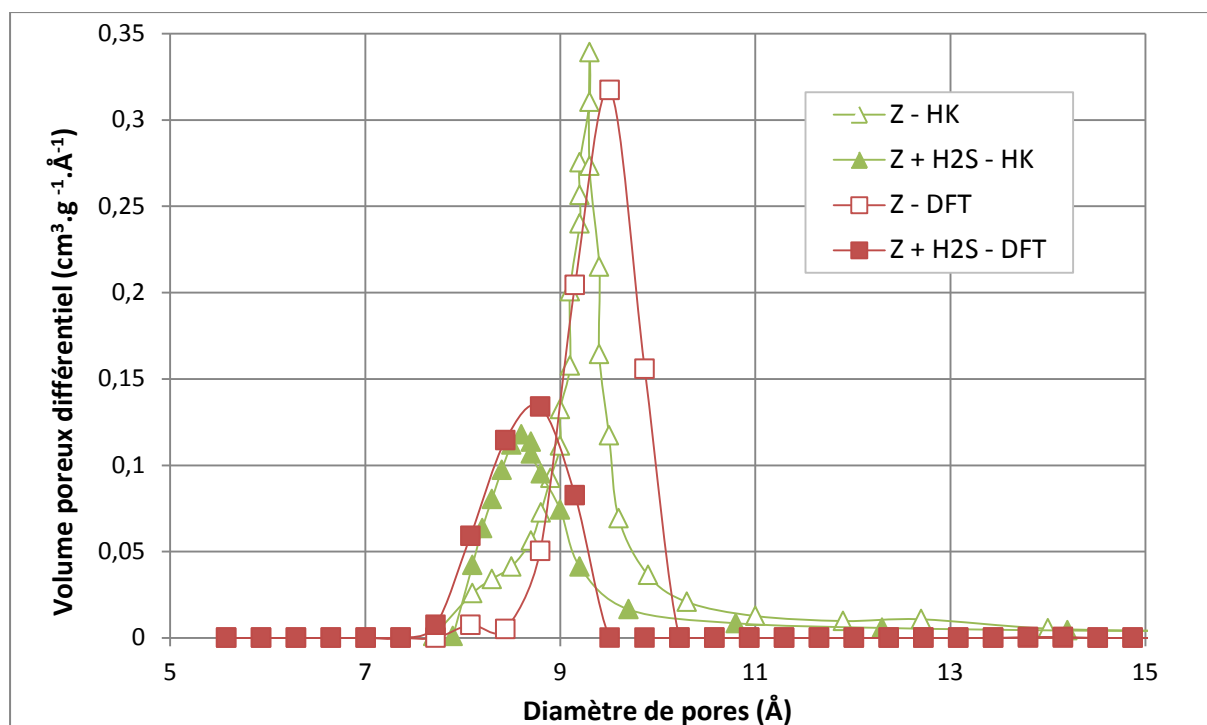


Figure 49 : Distribution poreuse (méthodes HK et DFT) de la zéolithe avant et après adsorption d'H₂S

La masse d'H₂S adsorbée dans cet échantillon de zéolithe (Z + H₂S_2) s'élève à 252 mg_{H₂S}/g_Z, soit 0,36 mg_{H₂S}/m²_Z de surface spécifique, ce qui est considérable par rapport aux autres adsorbants analysés (133 mg_{H₂S}/g_{CAI} ≡ 0,12 mg_{H₂S}/m²_{CAI} et 8 mg_{H₂S}/g_{CA} ≡ 0,009 mg_{H₂S}/m²_{CA}). Wang et al. [2013] montrent ainsi que la capacité d'adsorption d'H₂S par des particules de gomme de pneus ramenée à la surface spécifique est de 0,4 mg_{H₂S}/m² et est supérieure à celle des charbons actifs en général

(0,003 mg_{H₂S}/m²). Ils en concluent que la chimisorption est une composante majeure dans les mécanismes d'adsorption évalués.

Les conclusions de la littérature convergent vers une activité majoritaire dans les pores de petits diamètres (< 10 Å) lors de l'adsorption d'H₂S dans des charbons actifs, imprégnés ou non [Adib et al., 1999a ; Yan et al., 2004 ; Nguyen-Thanh et Bandosz, 2005]. Adib et al. [1999b] obtiennent d'ailleurs une bonne corrélation entre la capacité d'adsorption d'H₂S à la percée et le volume des pores de taille comprise entre 5 et 10 Å. Cette gamme rappelle qu'il faut un environnement physique adapté pour l'adsorption d'H₂S : des pores suffisamment larges pour contenir les espèces nécessaires au processus et suffisamment petits pour qu'un film d'eau soit créé, même à faible humidité.

II.1.7. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres FTIR de la zéolithe obtenus avant et après adsorption d'H₂S sont donnés sur la Figure 50.

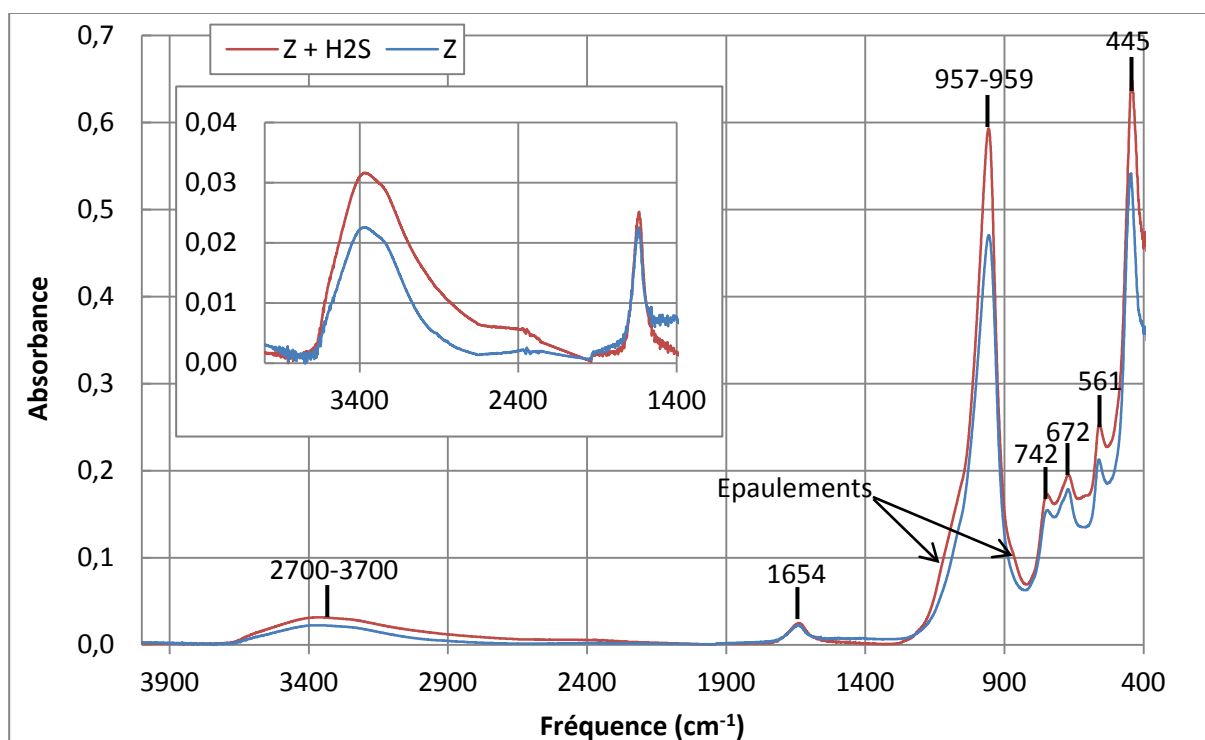


Figure 50 : Spectres FTIR de Z et Z + H₂S

L'allure globale du spectre de la zéolithe vierge présente de fortes ressemblances avec les spectres présentés par Montanari et al. [2010] pour une zéolithe 13X et par Wright [1968] et Zhdanov et al. [1989] pour plusieurs types de Faujasites synthétiques présentant des ratios Si/Al différents.

Le spectre Z + H₂S montre peu de différences par rapport au spectre de la zéolithe vierge. Globalement, une intensification du signal est constatée après adsorption d'H₂S.

a. Signature de l'eau

Après adsorption d'H₂S, la large bande 2700-3700 cm⁻¹ ainsi que le pic centré à 1654 cm⁻¹ (Figure 50) représentatifs des vibrations des liaisons OH (élongations et déformations angulaires respectivement) à la surface de la zéolithe sont plus intenses. Ces liaisons peuvent être associées à la signature de l'eau. Bien que le passage du flux de gaz sec pollué dans la colonne d'adsorption ait *a priori* tendance à assécher l'adsorbant, il semble qu'au final, le **bilan** soit plutôt **en faveur de la formation que de la consommation d'eau**. Une réaction chimique produisant de l'eau est ainsi envisagée. Une réaction d'« adsorption-oxydation » étant supposée, un bilan global du type $\text{H}_2\text{S} + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ est proposé [Garcia et Lercher, 1992]. Dans ce cas, la masse d'eau produite

correspond à 56 % de la masse de S retenue dans la Z. La quantité d'H₂S adsorbée dans l'échantillon Z + H₂S₀ est de 133 mg_{H₂S}/g_Z (soit 125 mg_S/g_Z retenus) d'après les analyses GC (Tableau 35). La quantité d'eau produite est alors de 70 mg_{H₂O}/g_Z. La masse totale de produits formés s'élève donc à 195 mg/g, ce qui correspond, à 10 % près, à la prise de masse mesurée par pesée (215 mg/g_Z – Chapitre 3, § II.1).

b. Signature de la zéolithe

Détaillons plus précisément les spectres dans la gamme 400-1400 cm⁻¹ (Tableau 39 et Figure 50).

| Fréquence (cm ⁻¹) | Vibrations | Références |
|-------------------------------|--|---|
| 957-959 | Elongations asymétriques Si-O-Si et Si-O-Al | [Wright, 1968], [Karakassides et al., 1999], [Montarges-Pelletier et al., 2005] |
| 742 | Elongations symétriques Al-O | [Reyes et al., 2013], [Zhdanov et al., 1989] |
| 672 | Elongations symétriques Si-O | [Zhdanov et al., 1989] |
| 561 | Al-O ou Al-OH ou élongations symétriques Si-O-Si | [Montarges-Pelletier et al., 2005] [Handke et Jastrzębski, 2004] |
| 445 | Déformations angulaires Si-O et Al-O | [Handke et Jastrzębski, 2004], [Reyes et al., 2013], [Zhdanov et al., 1989] |

Tableau 39 : Liaisons caractéristiques de la zéolithe étudiée présentes sur les spectres FTIR expérimentaux

De façon globale, le pic principal à 957-959 cm⁻¹ peut être attribué aux élongations asymétriques Si-O-Si et Si-O-Al qui se situent dans la même gamme de fréquence [Wright, 1968 ; Karakassides et al., 1999 ; Montarges-Pelletier et al., 2005], Si-O-Si étant *a priori* situé à un plus grand nombre d'onde que Si-O-Al. Toutefois, ce pic semble décalé vers les basses fréquences par rapport aux données de la littérature. La fréquence de ces vibrations est affectée par le ratio Si/Al propre au matériau étudié [Montarges-Pelletier et al., 2005]. L'augmentation du ratio Si/Al (zéolithe désaluminée) conduit au déplacement du spectre vers les hautes fréquences (liaisons Si-O-Si principalement) [Wright, 1968]. Ainsi, chaque zéolithe a sa propre signature, le spectre se décalant depuis les hautes fréquences (1075 cm⁻¹ environ) pour la silice pure (liaisons Si-O-Si seulement) vers les basses fréquences (960 cm⁻¹ environ) pour les matériaux fortement aluminés.

Les bandes entre 400 et 800 cm⁻¹ correspondent *a priori* aux autres modes de vibration des liaisons plus ou moins fortes entre silicium, oxygène et aluminium [Wright, 1968].

Il semblerait que les vibrations entre 700 et 800 cm⁻¹ (pic à 742 cm⁻¹ sur la Figure 50) soient attribuées aux élongations symétriques Al-O [Reyes et al., 2013], ce qui est confirmé par Zhdanov et al. [1989] qui justifient la présence d'une bande à 720-740 voire 780 cm⁻¹ par des vibrations Al-O (déplacement vers les hautes fréquences lors de la désaluminisation).

Le pic à 672 cm⁻¹ peut être associé aux élongations symétriques Si-O décrites entre 664 et 678 cm⁻¹ par Zhdanov et al. [1989] (déplacement vers les hautes fréquences lors de la désaluminisation).

Le pic à 561 cm⁻¹ peut être lié, selon les sources, aux élongations symétriques Si-O-Si (579 cm⁻¹ selon Handke et Jastrzębski [2004]) ou aux liaisons Al-O ou Al-OH [Montarges-Pelletier et al., 2005].

La bande de plus faible fréquence (445 cm⁻¹) serait caractéristique des déformations angulaires Si-O et Al-O.

c. Signature des espèces soufrées

En comparant méticuleusement les spectres Z et Z + H₂S (Figure 50), il s'avère qu'après adsorption d'H₂S, un épaulement se dessine autour de 869 cm⁻¹ et celui entre 1037 et 1067 cm⁻¹ semble plus marqué. Toutefois, ces modifications sont faibles. En effet, **les fréquences caractéristiques du spectre d'H₂S** (Annexe 3 – Figure 93) **sont peu marquées** et donc difficilement discernables en matrice complexe. De plus, **le soufre élémentaire** (Annexe 3 – Figure 94) **n'a pas de signature**

reconnaisable en FTIR ; sa présence dans le matériau après adsorption ne peut donc pas aisément être mise en évidence par de telles analyses.

La littérature [Blyholder et Bowen, 1962 ; Garcia et Lercher, 1992] recense des vibrations liées aux élongations S-H entre 2500 et 2625 cm^{-1} , qui ne sont pas observées sur les spectres donnés sur la Figure 50. Hampton et al. [2010] spécifient que cette bande est faible. Ainsi, soit la vibration n'est pas visible car l'amplitude du signal est trop faible par rapport à la ligne de base, **soit il n'y a pas (ou peu) de liaisons S-H, ce qui indique que le composé adsorbé n'est pas majoritairement sous forme d'H₂S moléculaire**. Dans ce dernier cas, il s'agirait alors de **chimisorption avec possible formation de soufre élémentaire** comme supposé précédemment. Après balayage d'un matériau (nickel sur support de silice) avec H₂S, Blyholder et Bowen [1962] n'observent pas non plus de bandes caractéristiques d'H₂S ; ils concluent alors soit à l'existence de liaisons faibles et d'une désorption du composé lors de l'évacuation du gaz avant analyse du matériau, soit à l'absence totale d'interaction, soit à la présence de composés sous une autre forme qu'H₂S (sulfure de nickel par exemple).

II.1.8. Thermo-désorption

a. Sous hélium

Les résultats de thermo-désorption sous hélium à 350°C sont consignés dans le Tableau 40. Les quantités de composés soufrés désorbés sont nettement inférieures à celle d'H₂S adsorbée dans l'échantillon Z + H₂S_2. Au total, 10,81 $\text{mg}_\text{s}/\text{g}_\text{Z} + \text{H}_2\text{S}$ sont désorbés alors qu'environ 189 $\text{mg}_\text{s}/\text{g}_\text{Z} + \text{H}_2\text{S}$ avaient été adsorbés. **Moins de 6 % du soufre adsorbé est restitué par désorption.**

Parmi les espèces soufrées quantifiées, de l'H₂S est effectivement retrouvé dans le gaz de désorption à hauteur de 2,02 $\text{mg}_\text{s}/\text{g}_\text{Z} + \text{H}_2\text{S}$, mais ce n'est pas le composé soufré majoritairement désorbé. En effet, du dioxyde de soufre (SO₂) est quantifié à hauteur de 8,44 $\text{mg}_\text{s}/\text{g}_\text{Z} + \text{H}_2\text{S}$. La désorption étant réalisée sous gaz inerte, l'oxydation du soufre a probablement eu lieu lors de la phase d'adsorption. Des traces de sulfure de carbone (CS₂) et d'oxysulfure de carbone (COS) sont également analysées, mais à des ordres de grandeur 10 à 100 fois inférieurs.

| Composé | Quantité thermo-désorbée | | | | Quantité adsorbée |
|------------------|--|--|--|--|--|
| | sous hélium | | sous air | | |
| | mg _{composé} /g _Z + H ₂ S | mg _S /g _Z + H ₂ S | mg _{composé} /g _Z + H ₂ S | mg _S /g _Z + H ₂ S | mg _S /g _Z + H ₂ S |
| SO ₂ | 16,87 | 8,44 | 67,93 | 33,97 | 0 |
| CS ₂ | 0,39 | 0,33 | 0,24 | 0,20 | 0 |
| H ₂ S | 2,15 | 2,02 | 1,54 | 1,45 | 189 |
| COS | 0,05 | 0,03 | 0,07 | 0,04 | 0 |
| Somme | 19,46 | 10,81 | 69,78 | 35,66 | 189 |

Tableau 40 : Quantités de composés soufrés thermo-désorbés à 350°C de l'échantillon Z + H₂S_2 sous hélium et sous air – Comparaison avec la quantité d'H₂S adsorbée dans l'échantillon

Cette étude ne permet pas de recouper le bilan matière obtenu à partir des analyses GC, mais indique que dans les conditions de désorption examinées, le soufre piégé lors de l'adsorption est peu désorbable. **Le potentiel de régénération par voie thermique de la zéolithe paraît donc limité.** En outre, le soufre ne semble pas rester majoritairement sous forme d'H₂S lors de l'adsorption. A priori, une partie s'avère être oxydée.

b. Sous air

Les résultats de thermo-désorption sous air à 350°C sont également rassemblés dans le Tableau 40.

La quantité totale de composés soufrés désorbée sous air ($35,66 \text{ mg}_S/\text{g}_{Z+H_2S}$) est le triple de celle désorbée sous hélium mais reste encore largement inférieure à celle adsorbée dans l'échantillon ($189 \text{ mg}_S/\text{g}_{Z+H_2S}$). **Le potentiel de régénération thermique de la zéolithe paraît donc effectivement limité.**

Comme sous hélium, les deux composés majoritairement désorbés sont H_2S et SO_2 . En revanche, sous air, la quantité d' H_2S désorbée a été divisée par 1,4 alors que la quantité de SO_2 a été multipliée par 4. Une partie de l' H_2S désorbé sous hélium a pu être oxydée en SO_2 sous air. Toutefois, cet apport supplémentaire (environ $0,6 \text{ mg}_S/\text{g}_{Z+H_2S}$) n'explique pas l'augmentation de SO_2 à raison d'environ $25 \text{ mg}_S/\text{g}_{Z+H_2S}$ lors de la désorption sous air. Cette différence pourrait être signe de **la présence de soufre sous forme élémentaire qui, sous l'effet de la chaleur et en présence d'oxygène, pourrait être partiellement oxydé en SO_2 .**

c. Potentiel de régénération par voie thermique

Après désorption thermique, l'échantillon Z + H_2S prend une coloration brune-noire (Figure 51) tendant à confirmer **le caractère non régénérable de l'adsorbant**. Cette conclusion semble appuyée par les essais de régénération de Z + H_2S à 300°C (sans balayage, pendant 24 h) pour lesquels les particules de Z sont ressorties noires du four et la capacité d'adsorption d' H_2S après régénération s'est avérée nulle (Chapitre 3, § IV.7.1). Il a été montré au Chapitre 3, § IV.7.1 qu'il ne s'agit *a priori* pas d'une destruction de la structure du matériau par les conditions de régénération, mais bien de la non-désorption des composés piégés.

Meyer [1976] stipule qu'à haute température, la couleur du soufre liquide passe du jaune au rouge, puis au marron, voire presque noir. Cette coloration est *a priori* réversible si le refroidissement est lent (ce qui n'est pas nécessairement le cas ici). De plus, sauf si le soufre est extrêmement pur, un obscurcissement irréversible est provoqué par la réaction d'impuretés organiques.



Figure 51 : Photographie de l'échantillon Z + H_2S_2 avant et après thermo-désorption sous hélium

Sigma-Aldrich préconise une régénération des zéolithes 13X entre 200 et 315°C sous flux de gaz vecteur [Sigma-Aldrich]. Toutefois, elle n'est efficace qu'en cas de physisorption. Les essais de thermo-désorption ont été entrepris à une température proche des recommandations, mais l'efficacité de la désorption est minime, ce qui est à nouveau en faveur de l'hypothèse de chimisorption. Bagreev et Bandosz [2001] précisent que lorsqu' H_2S est oxydé en soufre élémentaire, le seul moyen de l'éliminer de la surface des CA est de chauffer l'échantillon à haute température, sans toutefois indiquer les températures adaptées. Le risque est alors de dégrader la structure de la zéolithe (amorphisation notamment, à partir de 650°C [Plee, 2003]).

La formation de soufre élémentaire est certes préjudiciable pour la régénération, mais il est préférable d'oxyder la totalité de l' H_2S en soufre élémentaire, peu nocif pour l'environnement, que de former des acides sulfurique ou sulfureux.

II.1.9. Thermogravimétrie – Analyse calorimétrique différentielle (TG-ACD)

Plusieurs analyses thermogravimétriques couplées à la calorimétrie différentielle ont été réalisées en réplicat, sous azote et sous air, sur Z vierge et sur deux échantillons pollués (Z + H₂S_1 et Z + H₂S_6).

a. Eau liée

Pour la zéolithe vierge, quel que soit le gaz de balayage utilisé (azote : Figure 53 ou air), une perte de masse (Δm_{1_Z}) associée à un pic endothermique entre 75-100°C et 440-500°C est constatée. Ce phénomène peut probablement être associé à la **vaporisation de l'eau liée contenue dans les pores**. Dans sa thèse, Mve Mfoumou [2012] observe également une perte de masse dans cette gamme étendue de température (25-325°C) ; il l'associe à la désorption de l'eau des pores de la zéolithe Faujasite NaX étudiée. La teneur en eau de la Z semble variable (50 à 80 mg_{H₂O}/g_Z – Tableau 41). Elle pourrait dépendre des conditions d'hygrométrie, Z étant fortement hydrophile.

La même observation est réalisée sur Z + H₂S entre 50-75°C et 260-320°C (Figure 53, Figure 54 et Figure 55). Ce décalage vers des températures plus faibles pourrait s'expliquer par le début d'un second phénomène masquant la fin du premier ou par la présence d'une eau « plus accessible » après adsorption (nécessitant une température plus faible pour se vaporiser). La teneur en eau après adsorption ($\Delta m_{1_Z + H_2S}$) est variable selon les échantillons (Z + H₂S_1 ou Z + H₂S_6), avec globalement des valeurs entre 80 et 150 mg_{H₂O}/g_{Z + H₂S} (Tableau 41).

La quantité d'eau après adsorption d'H₂S paraît *a priori* supérieure ou égale à celle de la zéolithe vierge, alors qu'un assèchement de l'adsorbant par passage du gaz sec pollué pourrait être attendu. Une **formation d'eau lors de l'adsorption** est alors envisagée, comme proposé dans le paragraphe II.1.7a. La quantité d'eau semble d'ailleurs corrélée à la quantité d'H₂S adsorbée (Tableau 41).

| Echantillon | TG | | | GC |
|---|----------------|---|---|--|
| | Balayage | Quantité d'eau Δm_1 (mg _{H₂O} /g _{échantillon}) | Quantité de polluant Δm_2 (mg _{polluant} /g _{échantillon}) | Quantité d'H ₂ S adsorbée (mg _S /g _{échantillon}) |
| Z (duplicat) | N ₂ | 64-79 | 0 | 0 |
| Z | Air | 52 | 0 | 0 |
| Z + H ₂ S_1 (duplicat) | N ₂ | 80-85 | 152-164 | 144 |
| Z + H ₂ S_6 (5 réplicats) | N ₂ | 102-149 | 176-197 | 189 |
| Z + H ₂ S_6 (duplicat) | Air | 107-132 | 99-111 | 189 |

Tableau 41 : Quantités d'eau et de polluant mesurées par TG dans différents échantillons de zéolithe – Comparaison avec les quantités d'H₂S adsorbées dans les échantillons

b. Composés soufrés – Sous azote

Sur les échantillons Z + H₂S, une seconde perte de masse ($\Delta m_{2_Z + H_2S}$) associée à un pic endothermique entre 300-340°C et 630-660°C est observée sous azote (Figure 53 et Figure 54). Elle est nécessairement corrélée à l'adsorption d'H₂S dans l'échantillon puisqu'elle n'apparaît pas sur l'échantillon de Z vierge. L'existence d'une unique perte de masse dans la gamme de température balayée indique qu'il s'agit d'un système relativement homogène, avec la **présence d'un seul composé majoritaire** [Bagreev et Bandosz, 2001]. Etant données les gammes de température considérées (300-660°C), ce composé adsorbé semble **difficilement désorbable**.

Comme en thermo-désorption, des changements de couleur sont observables sur les échantillons Z + H₂S qui deviennent gris-noir, alors que Z garde une couleur claire (Figure 52). **La régénérabilité**

par chauffage de la zéolithe ayant adsorbé de l' H_2S est ainsi clairement mise en doute, avec un non-retour apparent à la conformation initiale.



Figure 52 : Photographies de billes de a) zéolithe vierge, b) Z après TG-ACD et c) Z + H_2S après TG-ACD (profil de température TG-ACD : 2 montées à 850°C , sous azote)

➤ Identification des composés

L'analyse TG-ACD de l'échantillon Z + H_2S _1 sous azote a été réalisée en duplicat. Les profils étant similaires, les résultats obtenus pour l'une des mesures seulement sont présentés sur la Figure 53.

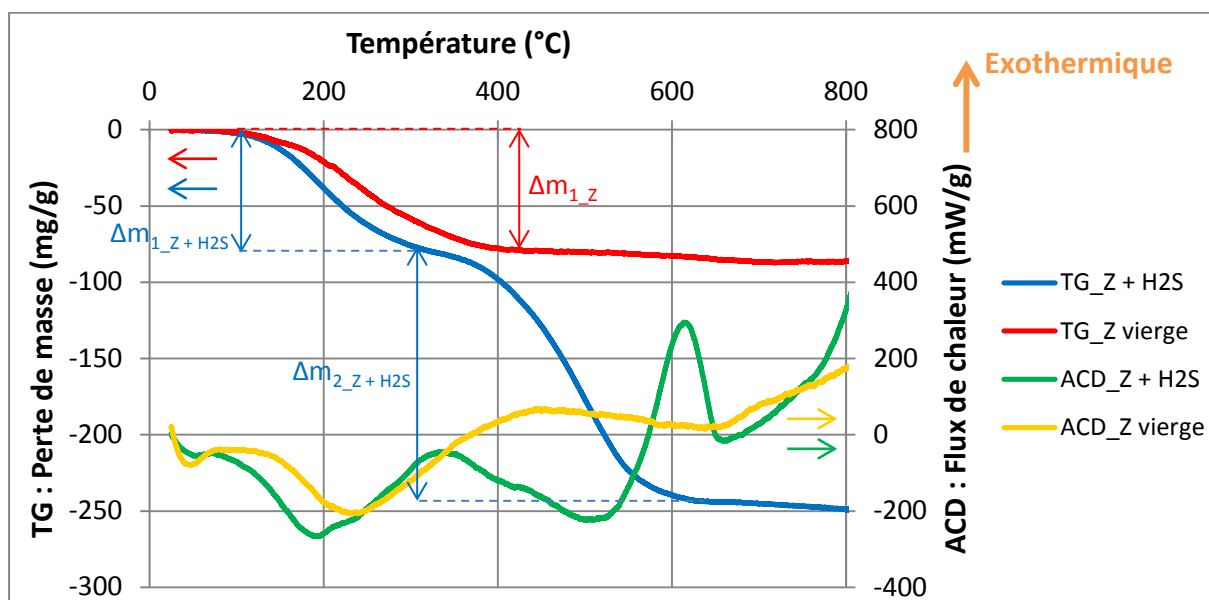


Figure 53 : Comparaison des profils TG-ACD sous azote pour Z vierge et Z + H_2S _1

Les sulfures et sulfates ne se dégradant qu'à hautes températures (non atteintes dans cette étude), la perte de masse ($\Delta m_{2_Z + \text{H}_2\text{S}}$) mise en évidence entre $300\text{--}340^\circ\text{C}$ et $630\text{--}660^\circ\text{C}$ ne peut pas leur être assignée.

Si H_2S était physiquement adsorbé (liaisons faibles), il serait désorbé à des températures inférieures à 120°C [Bagreev et Bandosz, 2001 ; Bagreev et al., 2001b]. Aucune perte de masse supplémentaire n'est notable dans cette gamme de température ; le composé soufré n'est donc pas sous cette forme ou alors en très faible quantité.

De même, la présence de SO_2 est caractérisée par une perte de masse centrée autour de 250°C . Rien de tel n'est observé sur la Figure 53. Il semble ainsi possible de conclure quant à l'absence de SO_2 dans le matériau.

Cependant, dans ces deux dernier cas, il est nécessaire de rester vigilant : si la variation de masse est trop faible, elle peut être masquée par la perte de masse liée à la vaporisation de l'eau. Adib et al. [1999a] confirment qu'il est délicat de mettre en évidence les espèces faiblement adsorbées par TG, car elles sont éliminées facilement en augmentant la température et généralement désorbées en

même temps que l'eau, qui contribue significativement à la perte de masse et rend l'interprétation des résultats difficile. L'écart entre les quantités adsorbées déterminées par GC et par TG est probablement d'autant plus grand que des espèces faiblement adsorbées sont présentes. Mais ici, les conclusions sont en accord avec les essais de thermo-désorption, où seulement de faibles quantités d'H₂S et de SO₂ ont été mesurées (Tableau 40).

Finalement, **la perte de masse (Δm_{Z+H_2S}) observée entre 300-340°C et 630-660°C peut être attribuée à la présence de soufre élémentaire** [Bagreev et Bandosz, 2001 ; Bagreev et al., 2001b], ce qui corrobore les suppositions faites précédemment. Etant donné que la perte de masse couvre une gamme relativement étendue de température, englobant notamment la température d'ébullition du soufre (444,6°C [Meyer, 1976]), il est possible que le soufre soit présent sous plusieurs formes : radicaux ou différents polymères [Bagreev et Bandosz, 2001]. En effet, la désorption du soufre (issu de l'adsorption et oxydation d'H₂S en milieu basique) devrait avoir lieu vers 450°C. Mais, sur la durée de l'essai d'adsorption, **l'accumulation des atomes de soufre conduit notamment à la formation de molécules de soufre linéaires ou cycliques plus stables telles que S₈**. Ceci entraîne un pic de désorption plus large puisque plusieurs types de composés à base de soufre élémentaire sont présents, et à plus haute température car plus d'énergie est nécessaire pour éliminer ces polymères de soufre stables [Yan et al., 2004].

Notons que l'exacte localisation des pertes de masse en fonction de la température varie d'un article à l'autre, mais l'ordre d'apparition des espèces soufrées est conservé. Ces différences de températures sont dues aux diverses caractéristiques physicochimiques des adsorbants [Yan et al., 2004] et aux vitesses de montée en température utilisées en TG-ACD. Les rampes de température programmées sont généralement élevées (couramment de l'ordre de 10°C/min) et, par conséquent, ne permettent pas une identification précise des températures de début et fin de transformation (phénomène de traînée).

➤ Bilan matière

Après une description qualitative, une quantification est proposée afin de valider les hypothèses. Elle vise à comparer la perte de masse Δm_{Z+H_2S} mesurée par TG à la quantité d'H₂S adsorbée dans l'échantillon. Il est important de garder à l'esprit que la fiabilité du bilan matière (réalisé sur 20 mg d'échantillon) dépend fortement de la représentativité de l'échantillon prélevé pour l'analyse TG.

✓ Echantillon Z + H₂S_1

La perte de masse (Δm_{Z+H_2S}) entre 300-340°C et 630-660°C s'élève à 152 et 164 mg_{polluant/g_{Z+H₂S}} pour chaque duplicat de l'échantillon Z + H₂S_1 (Tableau 41). La quantité d'H₂S adsorbée dans l'échantillon déterminée par GC est d'environ 144 mg_{S/g_{Z+H₂S}} (Tableau 41). Le bilan matière est plutôt satisfaisant, ce qui confirme que le soufre élémentaire est *a priori* l'espèce majoritairement formée et que peu de soufre est sous une autre forme. **L'épuration d'H₂S par la zéolithe semble donc effectivement reposer sur des mécanismes d'adsorption-oxydation.** Les réactions ne donnent pas lieu à des produits d'oxydation facilement désorbables mais à la **formation de soufre élémentaire fortement lié à l'adsorbant.**

Même s'il ne s'agit pas des mêmes échantillons, les quantités de soufre mesurées par TG sont nettement supérieures à celles analysées par thermo-désorption sous hélium (cf. § II.1.8a). L'écart notable constaté s'explique par la température de thermo-désorption insuffisante pour désorber le soufre élémentaire formé. En effet, la température de 350°C utilisée en thermo-désorption correspond seulement au début de la perte de masse mise en évidence par TG. La « contribution » mesurée par thermo-désorption est majoritairement sous forme de SO₂ et H₂S, qui sont des espèces faiblement adsorbées donc facilement désorbées et non identifiées par TG. Ces espèces ne représenteraient qu'environ 6 % du soufre adsorbé, le reste étant certainement du soufre élémentaire.

✓ Echantillon Z + H₂S_6

L'analyse TG-ACD d'un autre échantillon (Z + H₂S_6) issu de conditions opératoires d'adsorption différentes donne un profil de courbes semblable (Figure 54). Le bilan matière TG ($\Delta m_{2_Z + H_2S} = 176$ à $197 \text{ mg}_{\text{polluant}}/\text{g}_{Z + H_2S}$ selon les réplicats – cf. Tableau 41) est également acceptable par rapport aux données GC ($189 \text{ mg}_S/\text{g}_{Z + H_2S}$), si l'hypothèse de la formation unique de S⁰ est admise.

Toutefois, un petit pic endothermique (associé à une légère perte de masse uniquement mise en évidence par la dérivée de la courbe de TG) est visible à 120°C pour tous les réplicats. Il peut être associé à la présence d'eau libre (formée lors de l'essai d'adsorption puisque non visible sur Z vierge) ou d'espèces soufrées faiblement adsorbées (H₂S par exemple). En revanche, la contribution à la perte de masse ($\Delta m_{1_Z + H_2S}$) est minime et non quantifiable puisque masquée par celle associée à l'eau liée.

Cette observation n'a pas pu être faite sur l'échantillon précédent, probablement à cause du taux de charge d'H₂S dans la zéolithe inférieur ($144 \text{ mg}_S/\text{g}_{Z + H_2S}$ contre $189 \text{ mg}_S/\text{g}_{Z + H_2S}$), ne permettant pas de rendre visibles ces espèces minoritaires. Il est également possible de supposer que, localement, le pH (non mesuré) de l'échantillon Z + H₂S_6 (le plus chargé) est inférieur à celui de Z + H₂S_1, ce qui serait plus favorable à la présence d'H₂S physiquement adsorbé dans l'échantillon.

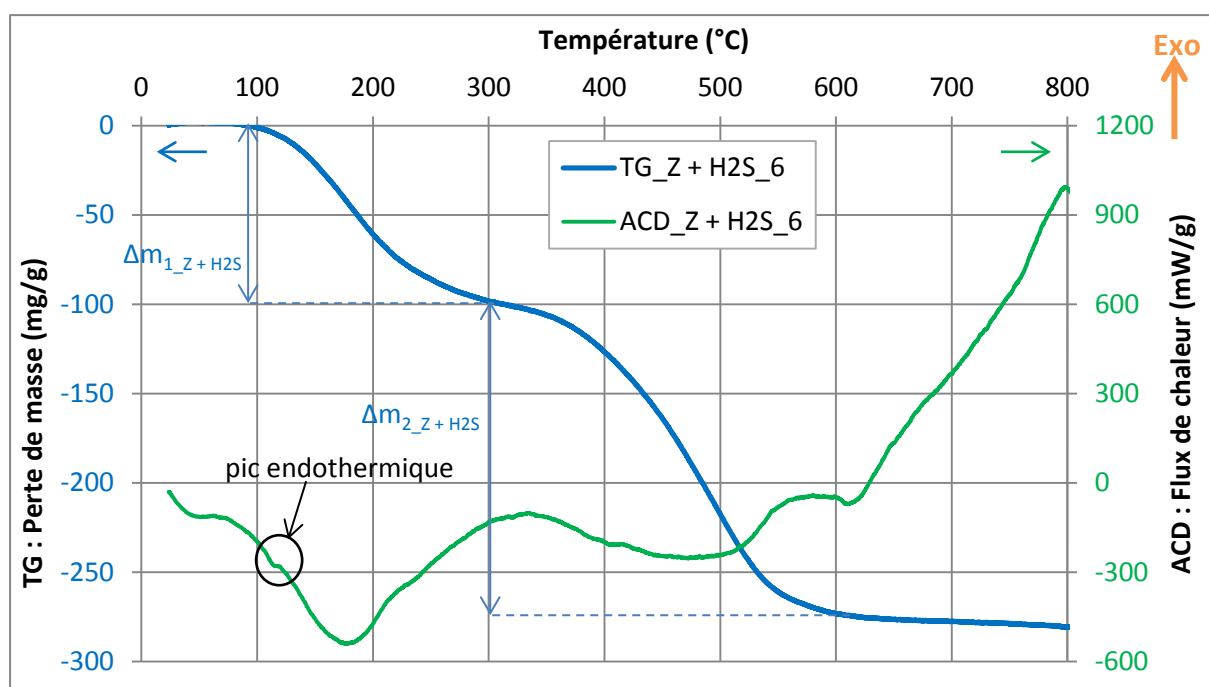


Figure 54 : Profils TG-ACD sous azote pour Z + H₂S_6

Notons que sur plus de la moitié des réplicats (Z + H₂S_6), le point d'inflexion (260-340°C) entre la perte de masse associée à l'eau liée ($\Delta m_{1_Z + H_2S}$) et celle attribuée au soufre élémentaire ($\Delta m_{2_Z + H_2S}$) est mal défini. Il pourrait s'agir de la signature d'une autre espèce soufrée minoritaire. Du SO₂ issu de la dégradation d'espèces soufrées est recensé à 320°C [Bagreev et al., 2001b]. Toutefois, le phénomène n'est pas observable sur toutes les analyses. La quantité de cette espèce minoritaire est peut-être trop faible par rapport à la sensibilité de la mesure et masquée par les autres variations de masse. Quoi qu'il en soit, cette perte de masse intermédiaire de l'ordre de $20\text{-}40 \text{ mg}_{\text{polluant}}/\text{g}_{Z + H_2S}$ maximum, soit $10\text{-}20 \text{ mg}_S/\text{g}_{Z + H_2S}$ sous forme SO₂ (si l'hypothèse est avérée), est faible (5-11 %) par rapport à celle assignée à S⁰, qui reste fortement majoritaire. Rappelons que lors de la thermodésorption de l'échantillon Z + H₂S_2 sous hélium (§ II.1.8a), moins de 5 % du soufre adsorbé a été analysé sous forme SO₂.

c. Composés soufrés – Sous air

L'échantillon Z + H₂S₆ a également été analysé sous air (Figure 55).

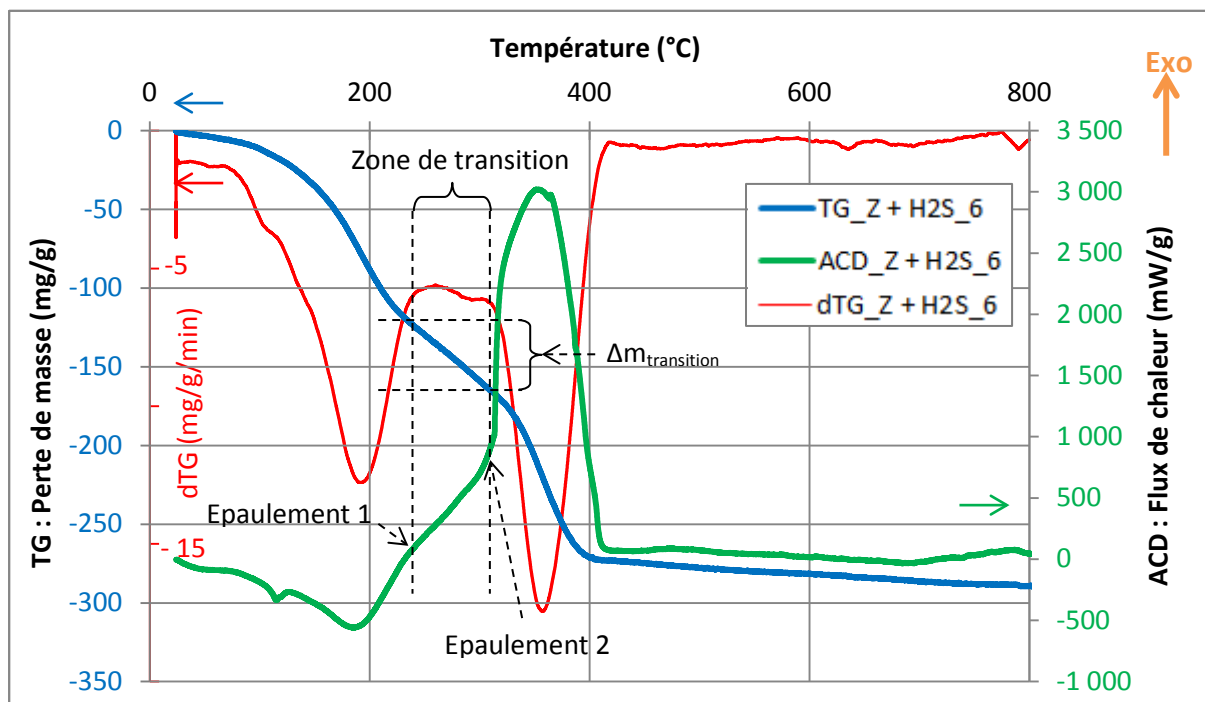


Figure 55 : Profils TG-ACD sous air pour Z + H₂S₆

➤ Bilan matière

L'allure de la courbe TG est semblable à celle obtenue sous azote, avec une succession de deux pertes de masse (Figure 55). La première perte de masse ($\Delta m_{1,Z+H_2S}$), attribuée à l'eau liée, est de l'ordre de 11-13 % en masse (Tableau 41), ce qui correspond aux ordres de grandeur précédemment relevés sous azote. En revanche, la seconde perte de masse ($\Delta m_{2,Z+H_2S}$) est beaucoup plus rapide et décalée vers des températures inférieures (entre 280-300°C et 375-420°C). En atmosphère oxydante, il semblerait que le soufre soit dégradé à plus basse température que sous azote. La perte de masse sous air ($\Delta m_{2,Z+H_2S} = 99-111 \text{ mg}_{\text{polluant}}/\text{g}_{Z+H_2S}$) est nettement plus faible que celle sous azote (176-197 $\text{mg}_{\text{polluant}}/\text{g}_{Z+H_2S}$). Ce constat reste encore inexpliqué. Sous air, il pourrait y avoir aussi formation d'espèces soufrées plus oxydées comme des sulfates, qui ne se dégradent qu'à température plus élevée.

➤ Bilan d'énergie

Le profil thermique (ACD) est nettement différent puisqu'un pic exothermique intense (centré à 330-355°C) est associé à la seconde perte de masse. **Ce dégagement de chaleur est probablement lié à l'oxydation du soufre élémentaire contenu dans la zéolithe**, comme suggéré par Adib et al. [1999a], qui observent un pic similaire à 347°C. Sous air, le soufre semble donc s'oxyder avant d'atteindre sa température d'ébullition ($T_{\text{ébul}} = 444,6^\circ\text{C}$). Cette hypothèse est confirmée par l'analyse d'un échantillon de soufre pur sous air, qui présente également un pic exothermique centré à 360°C associé à une perte de masse (totale).

Deux épaulements, à environ 250°C et 300°C, sont remarquables sur le pic exothermique. Ils semblent correspondre aux températures de début et de fin de la « zone de transition » entre les deux pertes de masse répertoriées (point d'inflexion mal défini sur les deux réplicats). Ces observations pourraient à nouveau indiquer la présence d'une espèce minoritaire, typiquement SO₂, piégé sous cette forme dans la zéolithe.

En faisant l'hypothèse que le soufre est sous forme S^0 dans la Z, la réaction d'oxydation s'écrit suivant l'équation (34).



L'enthalpie de réaction $\Delta H_{\text{réaction}}$ associée est donnée par :

$$\Delta H_{\text{réaction}} = \Delta H_f(SO_{2(g)}) = -296,8 \text{ kJ/mol, à } 25^\circ\text{C et 1 bar.}$$

$\Delta H_f(SO_{2(g)})$ est l'enthalpie standard de formation du SO_2 , issue des tables de propriétés thermodynamiques à 25°C [Wagman et al., 1982]. En toute rigueur, il faudrait déterminer cette enthalpie à $280\text{-}420^\circ\text{C}$, en prenant en compte les capacités thermiques des composés. En première approximation, l'influence de la température est négligée.

L'enthalpie molaire de réaction déterminée correspond à l'oxydation d'une mole de S^0 , c'est-à-dire à la formation d'une mole de SO_2 . Ainsi, $\Delta H_{\text{réaction}} = -9,3 \text{ kJ/g}_S$ de S^0 oxydé.

Pour l'échantillon Z + H_2S_6 présenté sur la Figure 55, l'intégration du pic exothermique à partir du second épaulement indique une production de chaleur de $1,06 \text{ J/g}_{Z+H_2S}$, soit une enthalpie rapportée à la perte de masse associée (Δm_{Z+H_2S}) de $-9,5 \text{ kJ/g}_{\text{perdu}}$. **Le recouplement avec l'enthalpie théorique d'oxydation de S^0 ($\Delta H_{\text{réaction}}$) est convaincant ; l'identification de S^0 comme composé majoritaire retenu dans la Z est donc confirmée.** Notons que le même raisonnement appliqué à l'intégration du pic exothermique à partir du premier épaulement donne un résultat similaire. La « zone de transition » a donc un impact négligeable sur le résultat : soit il n'y a finalement qu'une seule espèce (S^0), soit la quantité d'espèce(s) minoritaire(s) est trop faible pour avoir une influence quantifiable. Précisons que l'enthalpie de réaction associée à l'oxydation d' H_2S (selon (35)) vaut $\Delta H_{\text{réaction}} = -15,2 \text{ kJ/g}_{H_2S}$. Ceci confirme qu'il est peu probable qu' H_2S soit adsorbé sous cette forme dans Z.



II.1.10. Microscopie électronique en transmission – Spectroscopie X à dispersion d'énergie (MET + EDXS)

La première difficulté dans l'observation de la zéolithe par MET réside dans la désintégration de la structure cristalline sous le faisceau d'électrons. La prise d'images nécessite donc d'être rapide avec un temps de réaction pour la mise au point très limité.

Les régions présentant une structure cristalline organisée sont reconnaissables par des motifs rectilignes régulièrement espacés et de même orientation, semblables à des « canaux » (Figure 56). Un espacement d'environ 1 nm est mesuré entre deux « canaux », ce qui correspond au diamètre des pores caractéristique de la zéolithe étudiée (de l'ordre de 10 \AA – Tableau 38).

Malheureusement, **aucune différence notable n'est visible avant et après adsorption d' H_2S** (Figure 56) : là où ils sont visibles, il n'y a pas de réduction significative du diamètre des « canaux » prouvant la présence d'un dépôt dans les pores. Pourtant, la surface spécifique et le volume microporeux sont réduits après adsorption (Tableau 38). Mais l'étude de la distribution poreuse a montré que la réduction du diamètre des pores est inférieure à 1 \AA , différence non mesurable précisément à l'échelle d'observation.

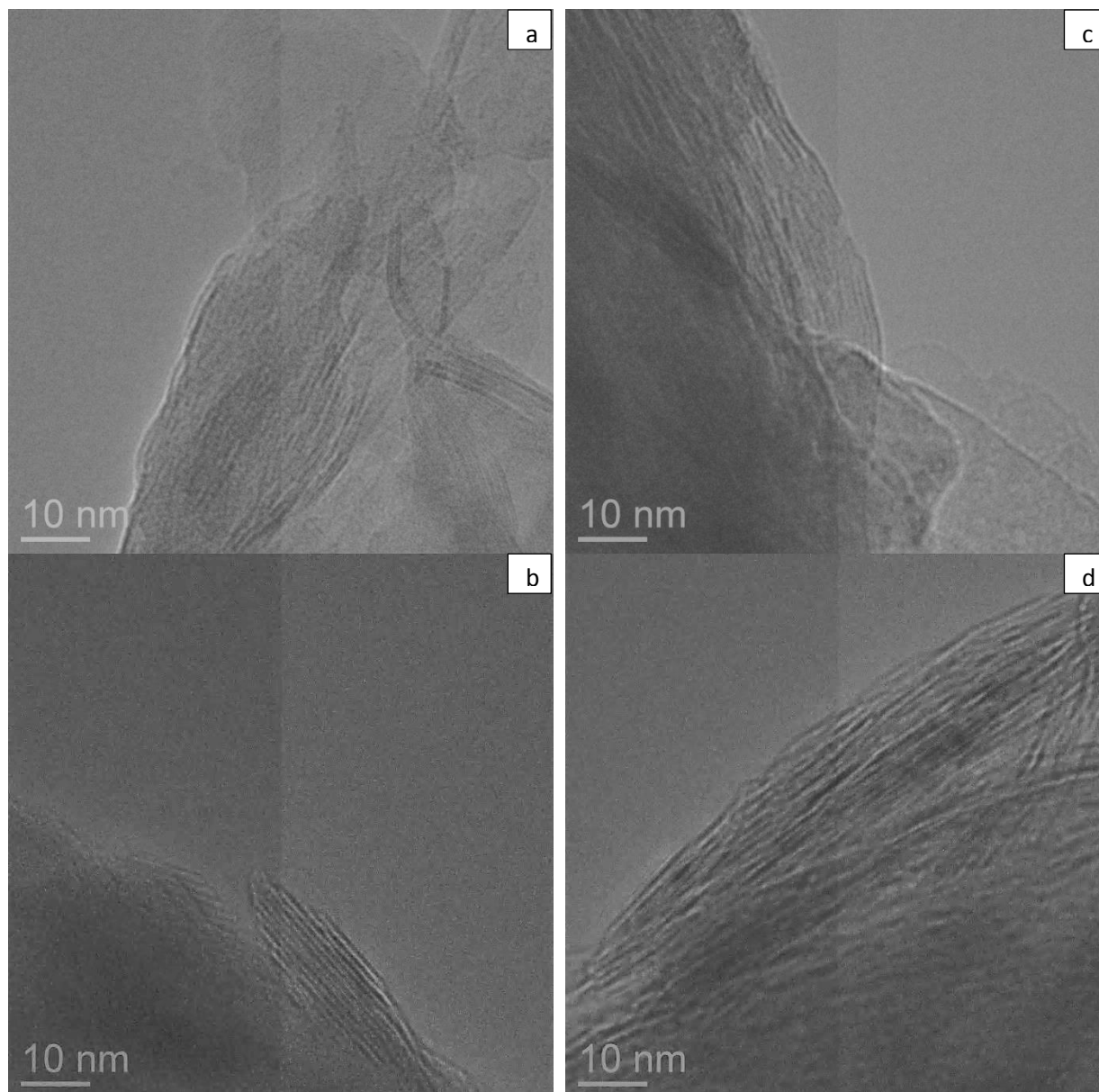


Figure 56 : Images MET (a-b) de Z, (c-d) de Z + H₂S

Quelques spectres EDXS ont été enregistrés sur les échantillons Z vierge et Z + H₂S (Figure 57). **Les éléments Al, Si et Na sont identifiés sur les deux types d'échantillons**, ce qui est en accord avec la composition élémentaire de la zéolithe étudiée (cf. II.1.1 et Tableau 15). **Aucune trace de soufre n'est mesurable sur Z**, ce qui est compatible avec les données du contenu total en soufre (§ II.1.2). En revanche, **sur l'échantillon Z + H₂S, le spectre du soufre est clairement identifié dans certaines régions du matériau**. Notons que **l'intensité du spectre est variable selon les régions**. Il n'est malheureusement pas possible de coupler les images MET au spectre EDXS correspondant à cause de la destruction de la structure du matériau sous le faisceau. Toutefois, il est probable que les régions présentant un spectre du soufre intense correspondent aux zones où les « canaux » ont été mis en évidence par MET.

La quantification des éléments à partir des spectres EDXS est réalisée en pourcentage atomique ; elle a été convertie en $\text{mg}_{\text{élément}}/\text{g}_{\text{Z} + \text{H}_2\text{S}}$ dans le tableau de la Figure 57 pour un spectre de l'échantillon Z + H₂S. Il est délicat de ne prendre en compte que les éléments propres à l'échantillon analysé. En effet, le carbone, mesuré en quantité non négligeable sur certains échantillons, provient certainement majoritairement du support de carbone utilisé pour maintenir l'échantillon. De plus, de

l'oxygène peut également être adsorbé sur ce support. Malheureusement, la contribution du support ne peut pas être estimée.

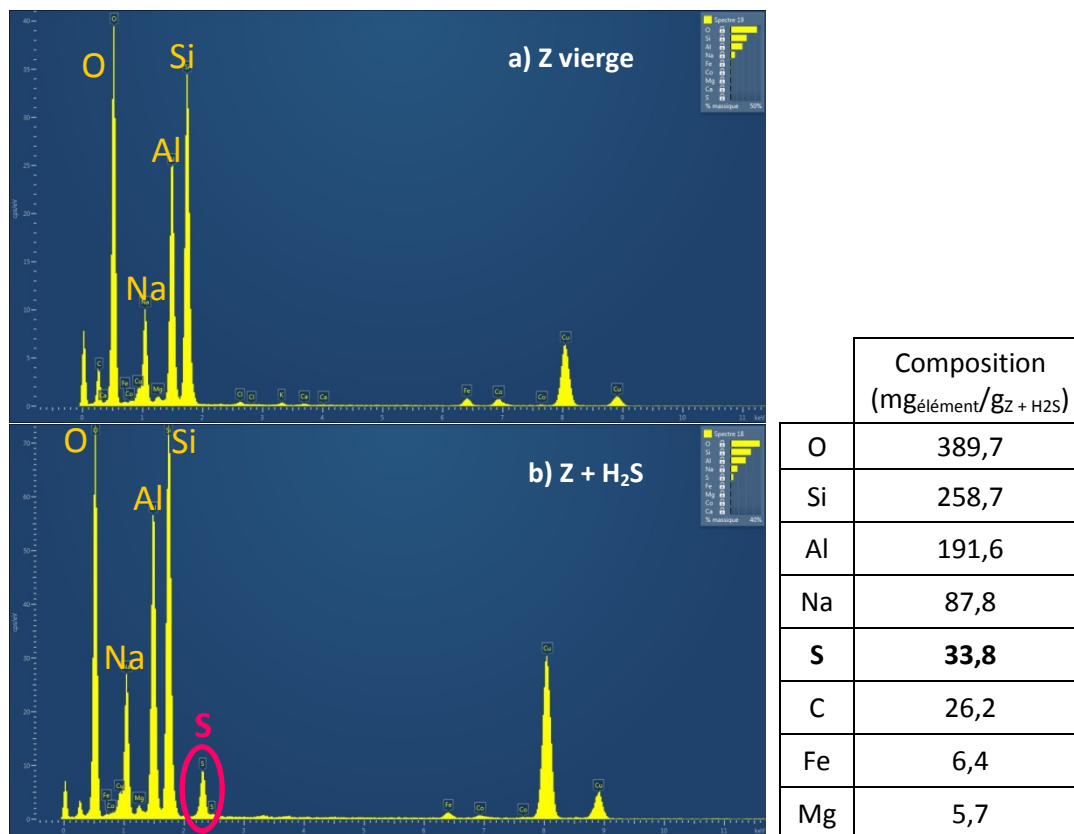


Figure 57 : Spectres EDXS de Z vierge (a) et Z + H₂S (b) – Composition correspondante de l'échantillon Z + H₂S

Pour le spectre présenté sur la Figure 57, la quantité de soufre analysée par EDXS est d'environ 34 mg_S/g_{Z + H₂S}, alors que la quantité retenue dans l'échantillon (Z + H₂S_2) déterminée à partir des analyses GC est de 189 mg_S/g_{Z + H₂S}. Le bilan matière n'est pas recoupé. Toutefois, il est important de rappeler que l'analyse EDXS est une mesure de surface qui ne rend donc compte que de la distribution du soufre en surface du matériau [Monteleone et al., 2011]. De plus, seulement une fine couche superficielle d'une particule de Z a été analysée ; ainsi se pose à nouveau la question de la représentativité de l'échantillonnage. La distribution du soufre n'est certainement pas homogène sur la profondeur de la particule de Z. Aussi, la limite de cette technique d'analyse locale est soulevée : une observation à l'échelle nano permet-elle de tirer des conclusions à l'échelle du lit d'adsorbant ?

Au final, **les spectres EDXS indiquent la présence de l'élément soufre dans le matériau après adsorption, mais ne permettent pas de tirer un bilan global de la quantité adsorbée** dans l'échantillon. La mesure étant très ponctuelle, elle dépend fortement de la composition locale de la Z. Une cartographie, certes délicate à obtenir, serait intéressante pour localiser l'élément soufre et identifier ses associations avec la matrice.

II.1.11. Conclusions

La littérature [Adib et al., 1999a ; Bagreev et Bandosz, 2001 ; Yan et al., 2002 ; Yan et al., 2004 ; Nguyen-Thanh et Bandosz, 2005 ; Bandosz, 2006] est relativement bien documentée concernant les mécanismes d'adsorption d'H₂S sur les charbons actifs, imprégnés ou non, même si les processus ne sont pas toujours clairement identifiés. Diverses études paramétriques ont été menées sur les performances épuratoires de ces adsorbants. En revanche, très peu de documents [Steijns et al., 1976] étudient les mécanismes d'adsorption d'H₂S par les zéolithes, pourtant couramment utilisées en désulfuration de gaz, naturel notamment.

Ces études sont complexes car multiparamétriques et difficilement généralisables directement, certains facteurs œuvrant en synergie, d'autres en opposition. Les caractéristiques physiques (surface spécifique, volume et distribution poreuse) et chimiques (chimie de surface, pH, composition, taux de cendre pour les charbons) de l'adsorbant ainsi que celles de l'environnement (rôle de l'eau, de l'oxygène, autocatalyse par le soufre) jouent un rôle fondamental, notamment dans la spéciation des produits obtenus. Au final, le résultat est l'association de plusieurs phénomènes (adsorption physique, chimisorption et oxydation) qui agissent conjointement sur les performances globales de l'adsorbant [Yan et al., 2004].

En définitive, le terme « **adsorption-oxydation** » semble être le plus adapté pour décrire le mécanisme global de rétention d'H₂S par la zéolithe étudiée. Suite aux différentes études de caractérisation entreprises et aux consultations bibliographiques [Bagreev et al., 2001a ; Yan et al., 2002 ; Yan et al., 2004 ; Chen et al., 2010], la succession de phases suivante est proposée :

- 1- Adsorption d'H₂S à la surface de la zéolithe : $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})} \rightarrow \text{H}_2\text{S}_{(\text{ads})}$
- 2- Dissolution d'H₂S dans l'eau des pores : $\text{H}_2\text{S}_{(\text{ads})} \rightarrow \text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$
- 3- Dissociation d'H₂S dans le film d'eau : $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HS}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+$
- 4- Oxydation par l'oxygène adsorbé : $\text{HS}^-_{(\text{aq})} + \text{O}_{(\text{ads})} \rightarrow \text{S}_{(\text{ads})} + \text{OH}^-$
- 5- Formation de polymères de soufre linéaires ou cycliques : $x\text{S}_{(\text{ads})} \rightarrow \text{S}_{x(\text{ads})}$

Les indices (g), (aq) et (ads) correspondent aux composés en phase gaz, liquide et adsorbée respectivement. O_(ads) symbolise l'oxygène adsorbé sous forme dissociée. S_(ads) et S_{x(ads)} représentent le soufre élémentaire, produit final de la réaction d'adsorption-oxydation, sous forme simple ou polymérique (linéaire ou cyclique).

Ceci revient à l'équation globale proposée par Le Cloirec [2003] pour le traitement de l'air vicié : $\text{H}_2\text{S} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow 1/8 \text{S}_8 + \text{H}_2\text{O}$, traduisant l'oxydation d'H₂S par l'oxygène de l'air, catalysée par les différents matériaux adsorbants utilisés (charbons actifs, zéolithes, oxydes métalliques, ...), avec formation de soufre élémentaire et d'eau à température ordinaire.

La première étape (1) souligne clairement **l'importance des caractéristiques physiques de l'adsorbant** (surface spécifique, volume poreux, taille des pores) et aérodynamiques de l'écoulement dans la capacité d'adsorption, l'efficacité et la rapidité du transfert de la phase gaz vers la phase adsorbée.

La seconde étape (2) met en évidence **le rôle de l'eau contenue dans les pores**. La quantité d'eau doit être suffisante mais ne doit pas être trop importante, sinon les pores se remplissent d'eau, ce qui limite le contact direct entre adsorbat et adsorbant. La zéolithe étudiée étant hydrophile (capacité d'adsorption de l'eau de l'ordre de 25 % déterminée expérimentalement – Tableau 30), les essais d'adsorption sur gaz humide ont montré une capacité d'adsorption d'H₂S très affectée dans ces conditions (Chapitre 3, § IV.6.2a).

L'étape de dissolution est également liée à la morphologie de l'adsorbant. En effet, les pores doivent être suffisamment petits pour permettre l'existence d'un film d'eau, même à faible humidité, mais suffisamment grands pour accueillir l'adsorbat et l'oxygène notamment. La présence d'eau liée dans les pores de la zéolithe a été mise en évidence par TG-ACD.

L'étape suivante (3) insiste à nouveau sur l'importance de l'eau, mais également sur **le rôle du pH**. En effet, l'eau est indispensable à la dissociation d'H₂S, à condition que le pH le permette. Ainsi, un pH compris entre les deux constantes d'équilibre d'H₂S (pK_{a1} = 7,2 et pK_{a2} = 13,9) permet la formation d'HS⁻ en concentration importante. Ceci est le cas de la zéolithe étudiée, dont le pH initial (vierge) du lixiviat est de 10,0. Notons qu'en fin d'expérience, une acidification du milieu est constatée et le pH du lixiviat (6,3-7,3) tend vers la limite inférieure de cette zone du diagramme de prédominance. Le pH a donc un rôle dans la spéciation finale du soufre. D'autre part, **le pH est indéniablement lié à la**

composition de l'adsorbant. La présence d'oxydes de calcium et de magnésium notamment peut contribuer au caractère basique de l'adsorbant [Nguyen-Thanh et Bandosz, 2005].

La dernière étape (4) souligne **le rôle de l'oxygène adsorbé dans le matériau**. Dans la plupart des études, la source d'oxygène n'est pas clairement identifiée [Adib et al., 1999b]. Dans cette étude, même si cela n'a pas été démontré, la source la plus vraisemblable est la matrice gazeuse, qui contient environ 1 % en volume d'oxygène. **La présence de métaux** est, de plus, capable de catalyser la réaction d'oxydation d' H_2S .

La spéciation finale du soufre dépend de cet ensemble de conditions réunies. Les analyses TG-ACD ont confirmé que **le soufre élémentaire est l'espèce majoritairement formée** dans la Z étudiée. Notons que **le soufre lui-même est également un catalyseur de l'oxydation d' H_2S** [Steijns et Mars, 1974]. Ainsi, *a priori*, plus il y a de soufre adsorbé, plus l'oxydation d' H_2S est favorisée.

Enfin, **le soufre élémentaire peut s'agencer sous forme de polymères linéaires ou cycliques plus stables** (étape (5)). La variété allotropique la plus stable à l'état solide, dans les conditions normales de température et de pression, est le cyclooctasoufre (S_8 – de couleur jaune-verdâtre, peu soluble) cristallisé dans le système orthorhombique. D'ailleurs, à l'œil, une légère coloration jaune-verdâtre caractéristique du soufre est observée sur Z + H_2S en comparaison à Z vierge. Ce changement de teinte n'est pas flagrant, les teneurs étant probablement trop faibles ou le soufre étant retenu dans les pores et peu visible en surface.

En conclusion, une partie des mécanismes impliqués dans la rétention d' H_2S par la Z a été mise en évidence. Le résultat du processus complexe d'adsorption-oxydation et son efficacité dépendent grandement des spécificités de l'adsorbant. Le sulfure d'hydrogène est majoritairement piégé sous forme de soufre élémentaire dans la zéolithe ; toutefois, la présence d'autres espèces soufrées oxydées minoritaires n'est pas exclue. La formation de polymères de soufre stables est alors synonyme d'une **régénération thermique de l'adsorbant grandement compromise. Il faut également garder à l'esprit que le processus d'adsorption en colonne est dynamique : la Figure 58 reflète l'avancement des réactions dans le lit d'adsorbant au cours du temps.**

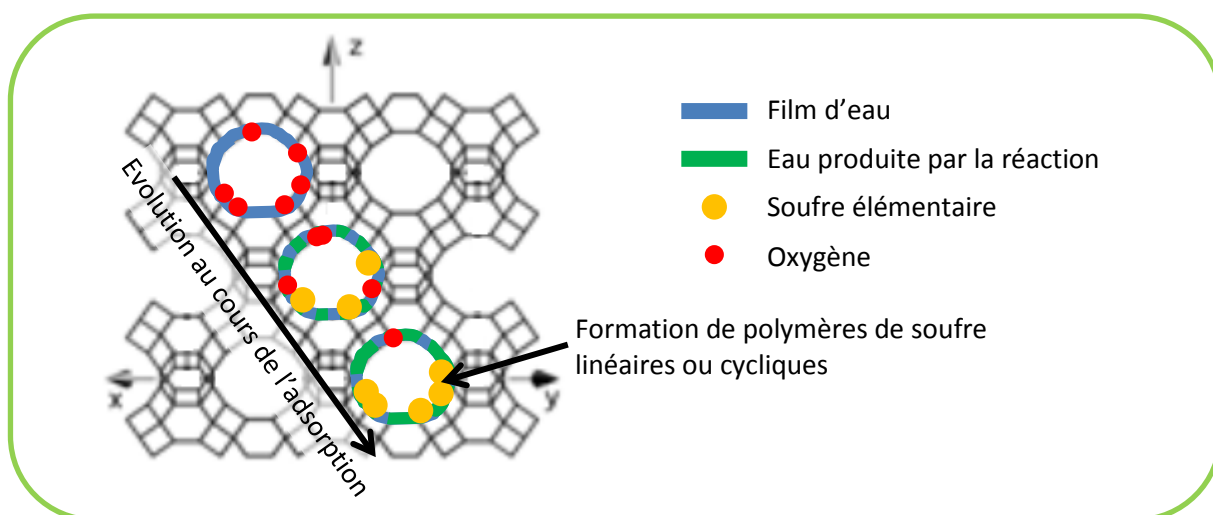


Figure 58 : Représentation (très) schématique (taille non respectée) de l'adsorption-oxydation d' H_2S dans la zéolithe

II.2. Gel de silice et D4

Le gel de silice (GS) est un polymère inorganique de formule $(\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O})$ [Le Cloirec, 2003 ; Sun et Meunier, 2003]. Sa structure tridimensionnelle est de type tétraédrique (SiO_4) avec des groupements silanols (Si-OH) en surface. La forte affinité constatée entre le D4 ($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Si}_4$) et le GS peut certainement s'expliquer par les structures comparables de ces deux composés appartenant à une même famille. Le processus global de rétention est probablement une association d'interactions physiques et chimiques.

Contrairement à $\text{Z} + \text{H}_2\text{S}$, les échantillons de GS + D4 analysés possèdent globalement le même taux de charge, de l'ordre de $220 \text{ mg}_{\text{D4}}/\text{g}_{\text{GS}}$, soit environ $180 \text{ mg}_{\text{D4}}/\text{g}_{\text{GS} + \text{D4}}$. De plus, comme les essais d'adsorption ont été menés jusqu'à saturation, l'échantillon (voire la particule) de GS + D4 devrait être assez représentatif de l'ensemble lit, alors relativement homogène sur la hauteur.

II.2.1. Analyse élémentaire

Pour rappel, le silicium, constituant majoritaire, représente 40 % en masse du GS vierge (cf. Tableau 15), le reste étant principalement de l'oxygène. Le GS après adsorption de D4 a également été analysé. Malheureusement, il n'a pas été possible de tirer un bilan matière sur le silicium, l'apport de Si provenant du D4 adsorbé étant masqué par le Si contenu dans le squelette du GS. La proportion massique de silicium dans le GS et dans le D4 est similaire.

II.2.2. pH du lixiviat

Le pH du lixiviat du GS vierge est acide : il est de 2,5 (cf. Tableau 17).

En présence d'eau, ces conditions acides pourraient conduire à l'hydrolyse du D4 en diméthylsilanediol (DMSD) très soluble dans l'eau. Eventuellement, le DMSD peut à son tour polymériser en polydiméthylsiloxane (PDMS) avec des terminaisons $-\text{OH}$. **Les conditions acides facilitent la polymérisation par ouverture de cycle** [Laubie, 2012].

II.2.3. Surface spécifique et porosité

Le gel de silice étudié a une surface spécifique BET de $690 \text{ m}^2/\text{g}$ (Tableau 42), qui est dans la gamme classique (600 à $800 \text{ m}^2/\text{g}$ – Tableau 9) mais inférieure à celle des autres adsorbants testés (700 - $1120 \text{ m}^2/\text{g}$ – Tableau 16). Le volume microporeux de $0,39 \text{ cm}^3/\text{g}$ est compris dans la gamme $0,26$ - $0,54 \text{ cm}^3/\text{g}$ des adsorbants étudiés (Tableau 16). Ces paramètres n'expliquent donc pas la capacité d'adsorption supérieure du GS vis-à-vis du D4.

Concernant la distribution du diamètre des pores du GS (Tableau 42), un premier pic de porosité se situe autour de 5 - 8 \AA (HK et DFT respectivement) et un second plus large couvre la gamme 13 - 50 \AA (DFT). Sun et Meunier [2003] indiquent que la structure du GS donne naissance à un réseau de pores de taille généralement comprise entre 20 et 50 \AA . Parmi les adsorbants testés (Tableau 16), **le GS possède une répartition de pores plus large avec des pores de diamètre supérieur à 10 \AA** . Ce seuil de coupure est ici de grande importance puisque **la molécule de D4 à adsorber a un diamètre de l'ordre de 10 \AA** (dimension de la section transversale de la molécule : $1,08 \times 1,03 \text{ nm}$ [Hamelink et al., 1996], diamètre de Van Der Waals : $0,74 \text{ nm}$ [Petrov et al., 2007]). **L'adsorption du D4 dans les pores du GS est donc physiquement possible** (ce qui n'est pas le cas pour la zéolithe étudiée, par exemple).

La mesure de la surface BET après adsorption de D4 sur le GS a révélé une réduction considérable de sa surface spécifique. En effet, la surface mesurée n'est plus que de l'ordre de ¹ $30 \text{ m}^2/\text{g}$. La distribution poreuse n'a pas pu être déterminée avec les méthodes utilisées.

¹ Cette valeur n'est donnée qu'à titre indicatif car l'incertitude de mesure de l'appareil est grande pour de si faibles surfaces spécifiques.

Ces observations laissent à penser que **la surface poreuse initialement accessible au D4** (taille de pore suffisante) **est entièrement recouverte**. Ainsi, le réseau de pores doit être obturé par le D4. **Cette disparition de la porosité pourrait être associée à la formation d'un polymère siliconé en surface de l'adsorbant.**

| Surface BET (m ² /g) | | Volume microporeux (cm ³ /g) | | Diamètre modal des pores (Å) | |
|---------------------------------|-------|---|--------|------------------------------|-------|
| Avant | Après | Avant | Après | Avant | Après |
| 690 | 30 | 0,39 | (0,01) | 5 (HK) 8 et 13-50 (DFT) | N/A |

Tableau 42 : Surface BET, volume microporeux et diamètre modal des pores du gel de silice avant et après adsorption de D4

La saturation de tous les sites d'adsorption accessibles suppose la formation d'une couche uniforme à la surface de l'adsorbant. Cette hypothèse est en accord avec la capacité d'adsorption (en mg_{D4}/g_{GS}) constante observée quelle que soit la masse de GS introduite dans la colonne (cf. Chapitre 3, § IV.1.2).

En considérant la surface spécifique du GS donnée par la méthode DFT pour un diamètre de pores supérieur à 10 Å (540 m²/g), la masse de D4 adsorbée par le GS à saturation (220 mg_{D4}/g_{GS} en moyenne) correspond à un atome de silicium par 30 Å². D'après Finocchio et al. [2008], cette densité correspond à peine au tiers d'une couverture « monocouche » (un atome de Si par 9 Å²), c'est-à-dire à la densité théorique d'une couche de silice recouvrant la surface du GS. Le comportement du D4 ne se réduit donc probablement pas à la formation d'une couche de silice en surface du GS. L'encombrement stérique des groupements méthyles (-CH₃) joue vraisemblablement un rôle.

En supposant que le D4 est une molécule sphérique de diamètre 10 Å, la section du D4 est de 78 Å² ce qui correspond à l'encombrement surfacique minimal (projection de la section) d'une molécule de D4. La masse de D4 adsorbée par le GS à saturation est équivalente à $4,5 \times 10^{20}$ molécules de D4 par gramme de GS, soit une surface « occupée » de près de 350 m², c'est-à-dire 2/3 de la surface spécifique donnée par la méthode DFT pour un diamètre de pores supérieur à 10 Å.

Si l'encombrement d'une molécule de D4 est associé à un carré de surface 100 Å² (« espace mort » perdu entre les disques projetés), **alors la surface « apparente » occupée s'élève à presque 450 m², soit plus de 80 % de la surface spécifique DFT (pores > 10 Å).**

De plus, dans l'hypothèse d'une polymérisation par ouverture de cycle du D4, il y a **formation de longues chaînes linéaires** (plutôt que des molécules cycliques) qui sont **susceptibles de tapisser et bloquer certaines entrées de pores plus larges.**

II.2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Par comparaison du réseau poreux avant et après adsorption, l'idée était de mettre en évidence un blocage du volume microporeux par obturation des entrées des pores, permettant d'expliquer l'importante perte de surface spécifique.

Les observations par MEB (Figure 59) n'ont malheureusement pas été concluantes, faute d'une résolution suffisante par rapport aux structures recherchées. En effet, les images du GS vierge ne permettent pas de mettre clairement en évidence l'existence du réseau de pores ; il est donc difficile de montrer son obturation par le D4 après adsorption. Toutefois, certaines images du **GS** laissent envisager une **topographie « en creux »** (Figure 59 – a) alors que la surface du **GS + D4** semble globalement **plus lisse et uniforme** (Figure 59 – c et d) avec quelques **excroissances**. Ces dernières pourraient provenir de la **polymérisation du D4 en PDMS**. Cependant, la distinction entre la matrice (GS) et le polluant n'est pas évidente car tous deux sont majoritairement constitués de silicium. La principale différence réside dans le caractère organique du polluant (polymère organique) reposant sur un polymère minéral. Pour être capable de conclure quant à la nature des excroissances, il

faudrait pouvoir analyser localement les éléments carbone. Cette analyse pourrait éventuellement être réalisée par EDXS mais l'opération serait délicate, le carbone étant un élément léger et en faible proportion dans l'échantillon.

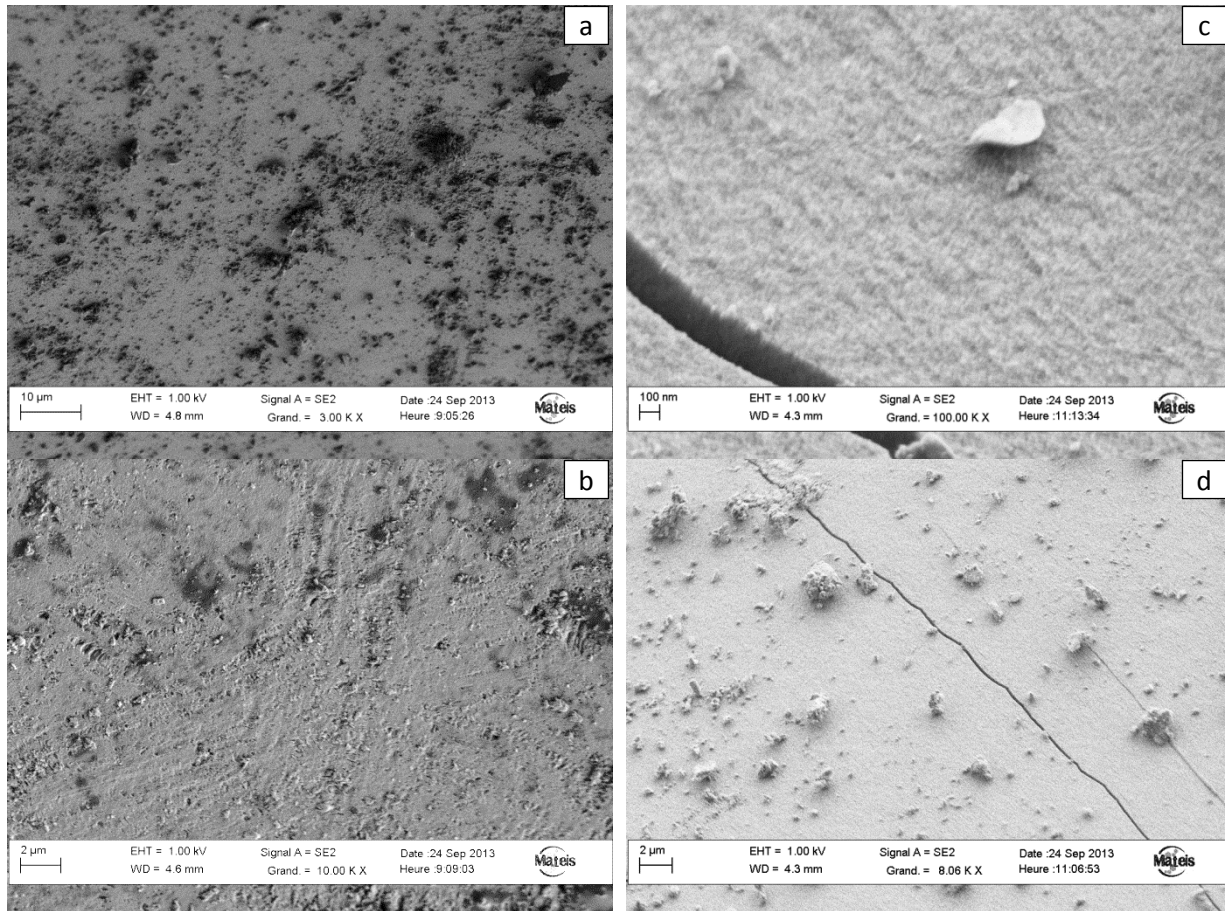


Figure 59 : Images MEB de la surface du GS vierge (a-b) et après adsorption de D4 (c-d)

II.2.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Le spectre global du GS obtenu (Annexe 4 – Figure 95) est conforme à celui présenté par Montanari et al. [2010].

a. Liaisons OH

Après adsorption de D4, les larges bandes à $2700-3700\text{ cm}^{-1}$ (Figure 60) et $1570-1700\text{ cm}^{-1}$ (non représentée sur la figure), représentatives des vibrations des liaisons OH (élongation et déformation angulaire respectivement) à la surface du GS sont moins intenses. Ces liaisons pouvant être associées à la signature de l'eau, le passage du flux de gaz pollué dans la colonne d'adsorption semble donc assécher l'adsorbant. Toutefois, cet effet est certainement superposé à une modification des liaisons OH (Si-OH) à la surface du GS. En effet, Montanari et al. [2010] ont conclu à la **formation de liaisons hydrogène entre le siloxane adsorbé et les groupements silanols en surface du GS**. Par conséquent, l'intensité des vibrations liées aux liaisons OH isolées est réduite.

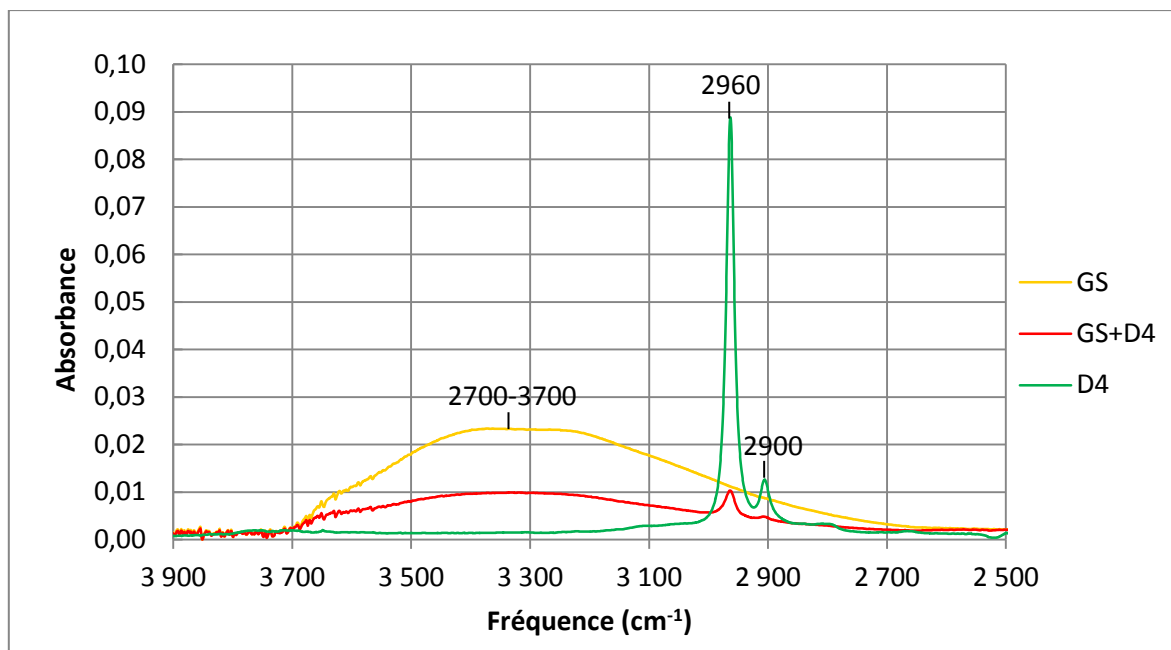


Figure 60 : Spectres FTIR du GS, GS + D4 et D4 (liquide) entre 2500 et 3900 cm^{-1}

b. Signature du polluant

La comparaison des spectres du GS et du GS + D4 montre l'apparition, la modification ou l'intensification d'un certain nombre de pics, notamment à 2960 cm^{-1} , 2900 cm^{-1} (Figure 60) 1260 cm^{-1} , 1130 cm^{-1} (épaulement), 1050 cm^{-1} , 980 cm^{-1} (épaulement), et 800 cm^{-1} (Figure 61).

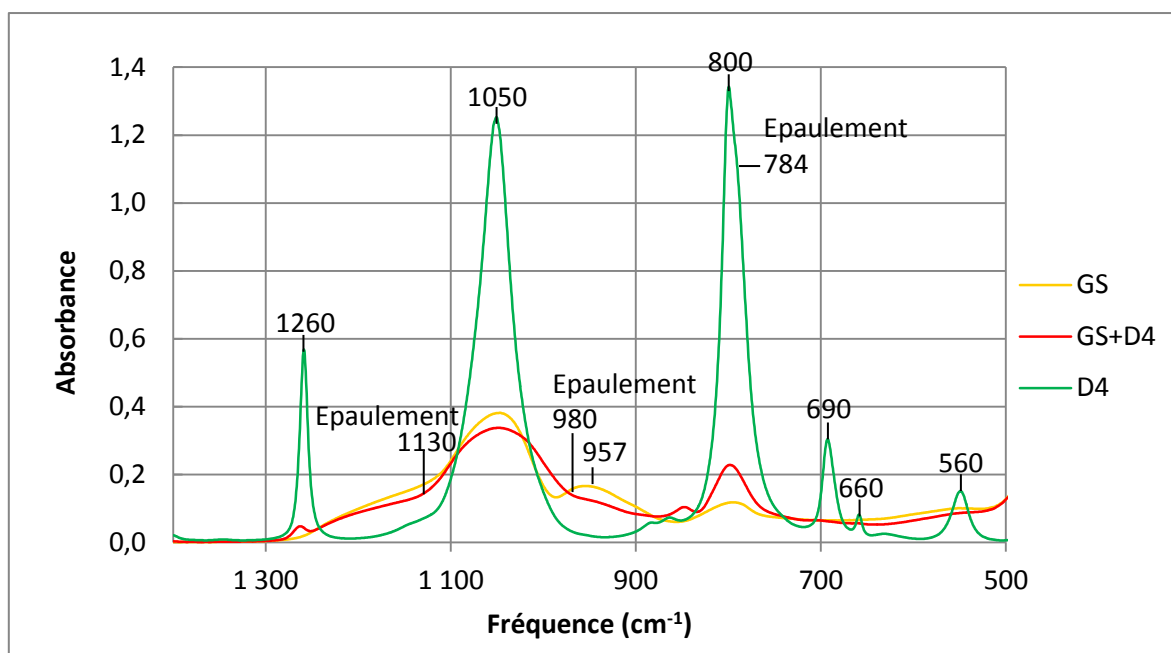


Figure 61 : Spectres FTIR du GS, GS + D4 et D4 (liquide) entre 500 et 1400 cm^{-1}

En superposant le spectre du D4 liquide (comparable à ceux obtenus par Finocchio et al. [2009] et Handke et Jastrzębski [2004]), il est possible de facilement se rendre compte que les pics à 2960 cm^{-1} , 2900 cm^{-1} , 1260 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} et 800 cm^{-1} sont caractéristiques du D4. Pour les trois premières fréquences, l'apparition du pic sur le spectre GS + D4 peut donc être directement reliée à l'adsorption du D4. Les deux dernières fréquences sont plus difficilement exploitables car ces bandes apparaissent également dans la signature du GS. Toutefois, il est clairement visible que le pic centré autour de 1050 cm^{-1} a été modifié par la présence du polluant : élargissement du pic principal et

nouvel épaulement (980 cm^{-1} – au lieu de deux pics distincts : la bande à 957 cm^{-1} se masque). De même, l'intensité du pic à 800 cm^{-1} est accrue après adsorption.

Les données de la littérature ont permis de dresser le Tableau 43, qui détaille les principales vibrations observées sur chaque spectre.

| Fréquence (cm^{-1}) | Vibration | Spectre concerné | | | Références |
|--------------------------------|---|------------------|---------|----|--|
| | | GS | GS + D4 | D4 | |
| 1570-1700 | Déformation angulaire OH | ✓ | ✓ | | |
| 2700-3700 | Elongation OH | ✓ | ✓ | | |
| 2960 | Elongation CH | | ✓ | ✓ | [Finocchio et al., 2008], [Montanari et al., 2010] |
| 2900 | Déformation angulaire CH | | ✓ | ✓ | [Finocchio et al., 2008], [Montanari et al., 2010] |
| 1260 | Déformation angulaire Si-C CH ₃ -Si-O | | ✓ | ✓ | [Finocchio et al., 2008] [Montanari et al., 2010] |
| 1050 | Elongation asymétrique Si-O-Si | ✓ | ✓ | ✓ | [Handke et Jastrzębski, 2004] |
| 800 | Déformation angulaire CH ₃ | | ✓ | ✓ | [Handke et Jastrzębski, 2004] |
| | Elongation asymétrique Si-C ₂ (*) | | | | |
| | Elongation symétrique Si-O-Si | ✓ | ✓ | ✓ | [Finocchio et al., 2008] |
| 690 | Elongation symétrique Si-C ₂ | | | ✓ | [Handke et Jastrzębski, 2004] |
| 560 et 660 | Elongation symétrique Si-O-Si | | | ✓ | [Handke et Jastrzębski, 2004] |

(*) Epaulement à 784 cm^{-1} sur D4

Tableau 43 : Liaisons caractéristiques de GS, GS + D4 et D4 présentes sur les spectres FTIR expérimentaux

Les pics à 2960 cm^{-1} et 2900 cm^{-1} sont respectivement la signature des élongations CH et des déformations angulaires CH [Finocchio et al., 2008 ; Montanari et al., 2010]. Leur présence dans le spectre du D4 est donc naturelle et leur apparition dans celui de **GS + D4** confirme la **présence de groupements méthyles adsorbés à la surface**.

De même, le pic à 1260 cm^{-1} est caractéristique des **déformations angulaires Si-C** [Finocchio et al., 2008], dont la présence dans le spectre après adsorption est nécessairement **introduite par la molécule organique D4**. Dans leur étude, Montanari et al. [2010] concluent à la présence de groupements Si-R (R étant un groupement alkyle) fortement liés à la surface, probablement sous la forme CH₃-Si-O.

Le pic à 1050 cm^{-1} , propre aux élongations asymétriques Si-O-Si [Handke et Jastrzębski, 2004], est typique des espèces apparentées à la silice. Il est donc logique de le retrouver sur les 3 échantillons. Il est alors difficile de mettre en évidence la contribution du D4 adsorbé qui est masquée par le squelette Si-O-Si du GS.

Le pic autour de 800 cm^{-1} , qui tend à s'intensifier après adsorption, peut être associé à la résultante d'une déformation angulaire CH₃ et d'une élongation asymétrique Si-C₂ (épaulement à 784 cm^{-1} dans le spectre du D4) [Handke et Jastrzębski, 2004], dont les fréquences sont légèrement décalées. Cependant, ce pic est également quasiment superposé à un pic lié aux élongations symétriques Si-O-Si [Finocchio et al., 2009], expliquant l'existence d'un tel pic sur le spectre du GS.

En revanche, les pics à 690 cm^{-1} (élongation symétrique Si-C₂), 660 cm^{-1} et 560 cm^{-1} (élongations symétriques Si-O-Si), également caractéristiques du D4 [Handke et Jastrzębski, 2004], ne sont pas visibles sur le spectre GS + D4 (Figure 61). Il est possible que ces pics, de plus faible intensité, soient masqués par la ligne de base du spectre GS + D4 et donc non visibles.

Au final, **la comparaison des spectres FTIR permet de mettre en évidence la présence d'une nouvelle espèce dans l'échantillon de GS + D4. Les vibrations observées sont caractéristiques des liaisons des groupements méthyles** apportés par le D4.

En revanche, à ce stade, il n'est pas possible de conclure quant à la forme sous laquelle le D4 est retenu dans le GS (e.g. moléculaire/polymérisée). Le spectre GS + D4 présente l'empreinte du squelette siloxanique et des vibrations liées aux groupements méthyles. Cependant, cette signature est caractéristique non seulement du D4 moléculaire, mais également de n'importe quel siloxane linéaire ou cyclique et des PDMS (polymères).

Sur ce point, **la comparaison du spectre résiduel (GS + D4) – GS avec le spectre du D4 (Figure 62) tend à suggérer que l'espèce retenue dans le GS n'est pas sous la forme de D4 moléculaire**. En effet, les bandes entre 850 et 1100 cm^{-1} sont significativement différentes. L'allure du spectre résiduel aurait plutôt tendance à ressembler à celui du PDMS¹ obtenu par Finocchio et al. [2009], qui présente un double pic autour de $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ et un pic à 850 cm^{-1} environ. Afin de conclure quant à la possible polymérisation du D4 par ouverture de cycle, il serait nécessaire de procéder à une étude plus spécialisée et approfondie, pour déterminer finement les différences de vibrations entre différents dérivés (cycliques ou linéaires) de la famille des siloxanes. La comparaison avec les spectres d'échantillons de siloxanes (e.g. D3, L4, L5) et PDMS apporterait certainement des indications complémentaires intéressantes.

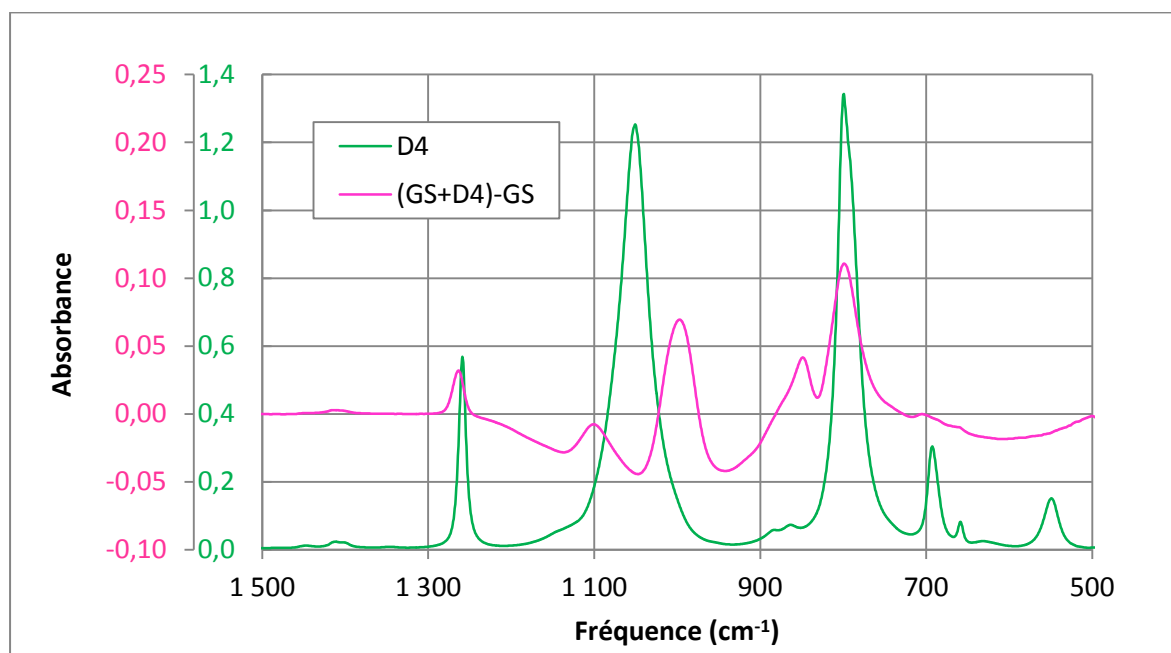


Figure 62 : Comparaison du spectre FTIR résiduel (GS + D4) – GS avec celui du D4 (liquide)

II.2.6. Thermo-désorption

Un essai de thermo-désorption sous hélium à 350°C a été réalisé sur un échantillon de GS + D4. L'échantillon n'a pas perdu de masse lors de l'analyse, ce qui signifie *a priori* que **très peu de matière a été désorbée**.

¹ Ce PDMS est issu de la polymérisation par ouverture de cycle de D3 ; son spectre présente probablement des différences avec un polymère issu du D4.

Les résultats des mesures sont présentés dans le Tableau 44.

| Composé | Quantité désorbée GS + D4 ($\text{mg}_{\text{composé}}/\text{g}_{\text{GS} + \text{D4}}$) | Quantité désorbée GS vierge ($\text{mg}_{\text{composé}}/\text{g}_{\text{GS}}$) | Quantité adsorbée ($\text{mg}_{\text{composé}}/\text{g}_{\text{GS} + \text{D4}}$) |
|-----------|---|---|--|
| D3 | 0,13 | $0,2 \times 10^{-3}$ | 0 |
| D4 | 0,17 | $3,2 \times 10^{-3}$ | 182 |
| D5 | 0,02 | $13,4 \times 10^{-3}$ | 0 |
| L4 | - | $0,1 \times 10^{-3}$ | 0 |

Tableau 44 : Quantités de siloxanes thermo-désorbées à 350°C sous hélium des échantillons GS vierge et GS + D4 – Comparaison avec la quantité de D4 adsorbée dans l'échantillon

Les quantités de siloxanes désorbées sont minimales comparées à celle de D4 adsorbée sur l'échantillon. En effet, l'échantillon de GS + D4 analysé contenait environ $182 \text{ mg}_{\text{D4}}/\text{g}_{\text{GS} + \text{D4}}$ d'après les analyses GC. **La quantité de siloxanes désorbée est donc de l'ordre du milliè.**

Parmi les siloxanes quantifiés, **le composé D4 est effectivement retrouvé** ($0,17 \text{ mg}_{\text{D4}}/\text{g}_{\text{GS} + \text{D4}}$), **mais du D3 est également analysé**, à des concentrations du même ordre de grandeur ($0,13 \text{ mg}_{\text{D3}}/\text{g}_{\text{GS} + \text{D4}}$). Il est alors possible de se demander si la température de désorption peut être à l'origine de cette transformation ou si le D3 s'est formé lors de l'adsorption. La seconde option est *a priori* peu probable car le D3 est thermodynamiquement moins stable que le D4. En revanche, la première proposition est vraisemblable. En effet, sous atmosphère inerte à **haute température** ($> 340^\circ\text{C}$), **les PDMS peuvent se décomposer en D3 via des mécanismes intrachaine ou interchaîne** [Michalczyk et al., 1993 ; Laubie et Germain, 2013].

Cette analyse ne permet donc pas de recouper le bilan matière établi à partir des mesures GC. Cependant, elle permet de conclure quant à la **non désorption du polluant adsorbé sur le GS dans ces conditions opératoires** et met en doute le potentiel de régénération de l'adsorbant par voie thermique. Ce résultat est contradictoire avec celui de Schweigkofler et al. [2001], qui constatent une désorption quasi complète ($> 95\%$) du L2 ou D5, à 250°C , sous flux de N_2 , pendant 20 min. Cette efficacité s'explique probablement par la faible charge du GS (10 mg/g de siloxane L2 ou D5) par rapport à l'expérience présentée ici ($182 \text{ mg}_{\text{D4}}/\text{g}_{\text{GS} + \text{D4}}$ avant désorption). En revanche, le résultat est **en accord avec une polymérisation** indiquée par Montanari et al. [2010] lors de tests d'adsorption du D3 sur gel de silice. En effet, dans ce cas, les liaisons Si-O-Si formées ne sont *a priori* dégradables qu'autour de 500°C sous atmosphère inerte [Laubie et Germain, 2013]. C'est probablement la raison pour laquelle Montanari et al. [2010] obtiennent seulement une désorption partielle par dégazage à l'azote ou sous vide à 200°C .

A titre de comparaison, les quantités désorbées du GS vierge sont également données dans le Tableau 44. Des traces de D5, et dans une moindre mesure, de D4, sont analysées, mais en concentrations sensiblement inférieures à celles désorbées de l'échantillon GS + D4. Les quantités désorbées issues du GS pollué proviennent donc bien de l'adsorption du D4 mais montrent une désorption très incomplète.

Visuellement, l'échantillon GS + D4 après thermo-désorption est entièrement noirci (Figure 63), ce qui présage d'un non-retour à la conformation initiale et tend à confirmer **l'impossibilité de le régénérer**, du moins dans ces conditions.



Figure 63 : Photographie du GS + D4 avant et après thermo-désorption

II.2.7. Thermogravimétrie – Analyse calorimétrique différentielle (TG-ACD)

Les analyses TG-ACD peuvent être utilisées pour mettre en évidence la « désorbabilité » de l'adsorbat, et, le cas échéant, identifier une gamme de températures de désorption appropriée.

a. Sous azote

Les profils obtenus sous atmosphère inerte (N_2) pour GS et GS + D4 sont assez similaires (Figure 64). La courbe TG du GS vierge présente une première perte de masse associée à un pic endothermique centré à 125°C attribué à la vaporisation de l'eau. Une seconde perte de masse, lente et régulière (dérivée de la courbe TG constante), sans effet thermique associé, est constatée entre 250°C et 850°C. Costa et al. [1997] l'attribuent à une **déshydroxylation du GS** par pontage et condensation de groupements silanols de surface. L'adsorption de D4 n'induit pas de différence remarquable sur le profil, qui conserve la même allure. Aucune perte de masse supplémentaire liée au D4 n'est visible. **Dans ces conditions, aucune désorption significative corrélée au D4 adsorbé n'est donc mise en évidence.**

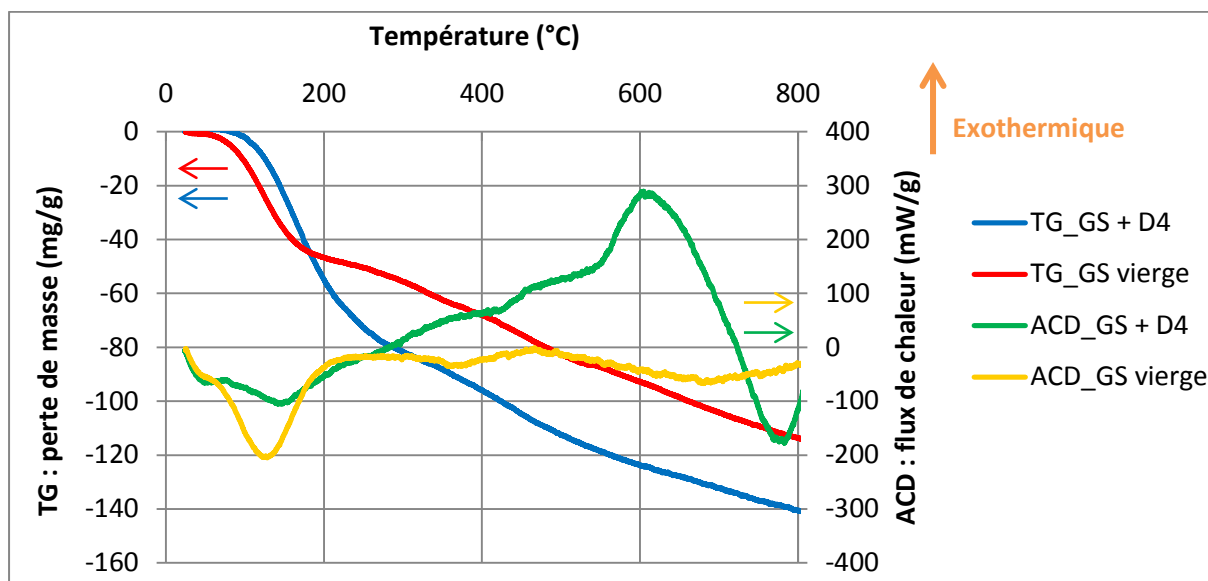


Figure 64 : Comparaison des profils TG-ACD sous azote pour GS vierge et GS + D4

b. Sous air

Le profil du GS sous air est très similaire à celui sous azote. En revanche, celui du GS + D4 est grandement modifié (Figure 65).

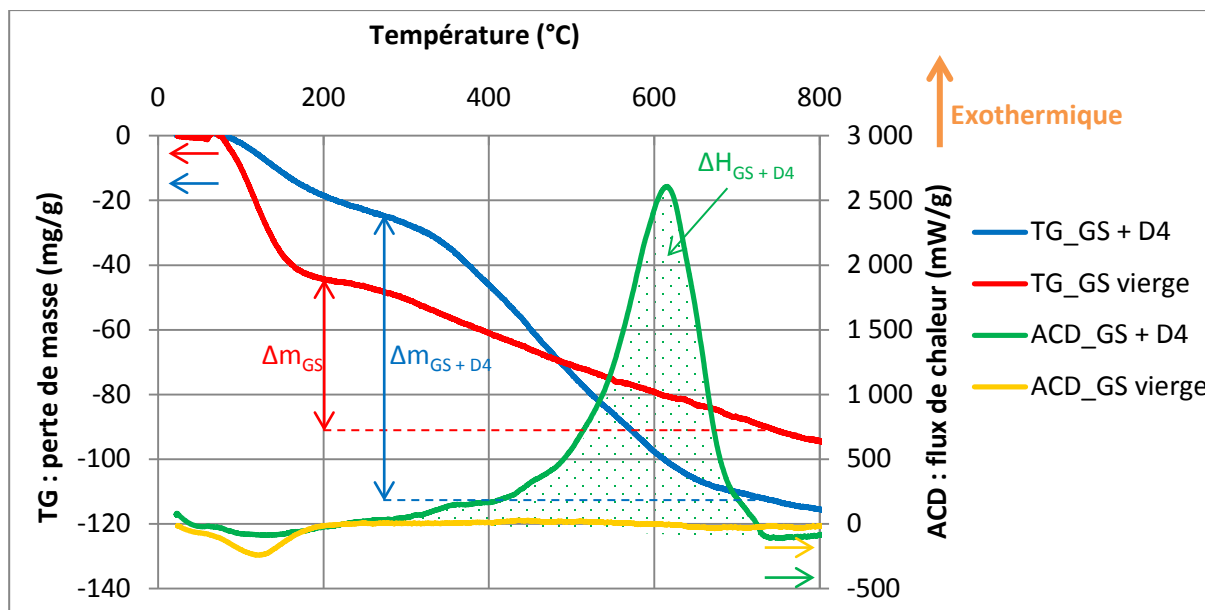
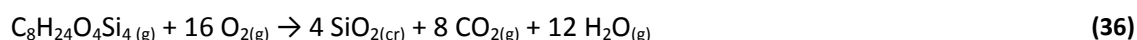


Figure 65 : Comparaison des profils TG-ACD sous air pour GS vierge et GS + D4

➤ Description qualitative

La perte de masse et le pic endothermique associés à la vaporisation de l'eau centrés à 125°C sont nettement plus faibles sur l'échantillon GS + D4 que sur celui de GS vierge. Une diminution de la quantité d'eau piégée dans le GS semble donc constatée après adsorption. Cette observation a également été proposée à partir des spectres FTIR (§ II.2.5). L'explication la plus vraisemblable est le séchage de l'adsorbant par passage du gaz sec.

La mesure sous air de l'échantillon GS + D4 présente un pic exothermique entre 250°C et 750°C (dont le maximum est atteint autour de 620°C), alors qu'il est absent pour l'échantillon de GS vierge (Figure 65). Il est donc lié à l'adsorption de D4 dans le GS et à la présence d'une atmosphère oxydante (car négligeable sous N₂). **Ce dégagement de chaleur correspond a priori à l'oxydation du polluant** suivant l'équation (36).



Les indices (g) et (cr) correspondent aux composés en phase gaz et cristallisée respectivement.

La perte de masse associée serait alors la résultante de la **combustion des groupements organiques méthyles provenant du D4** (perte de masse), et de **l'oxydation du squelette inorganique issu du D4 (Si-O) en silice** (gain de masse). Ce phénomène n'est pas observé sur le GS vierge qui est constitué de matière purement minérale sous forme oxydée.

Une goutte de D4 liquide a également été analysée sous air (Figure 66). **La perte de masse est totale dès 170°C** et associée à un pic endothermique. Cette observation correspond à **la vaporisation du D4** (T_{ébul} = 175°C). D'ailleurs, la quantité de chaleur absorbée mesurée expérimentalement ramenée à la perte de masse est de 170 J/g_{perdu}, ce qui correspond à l'ordre de grandeur de l'enthalpie de vaporisation du D4 (132 J/g_{D4} [ChemSpider]). Cette expérience confirme que le polluant est bien retenu par le GS puisque, dans ce cas, il ne se vaporise pas à la température d'ébullition du D4 mais semble oxydé à plus haute température (250-750°C).

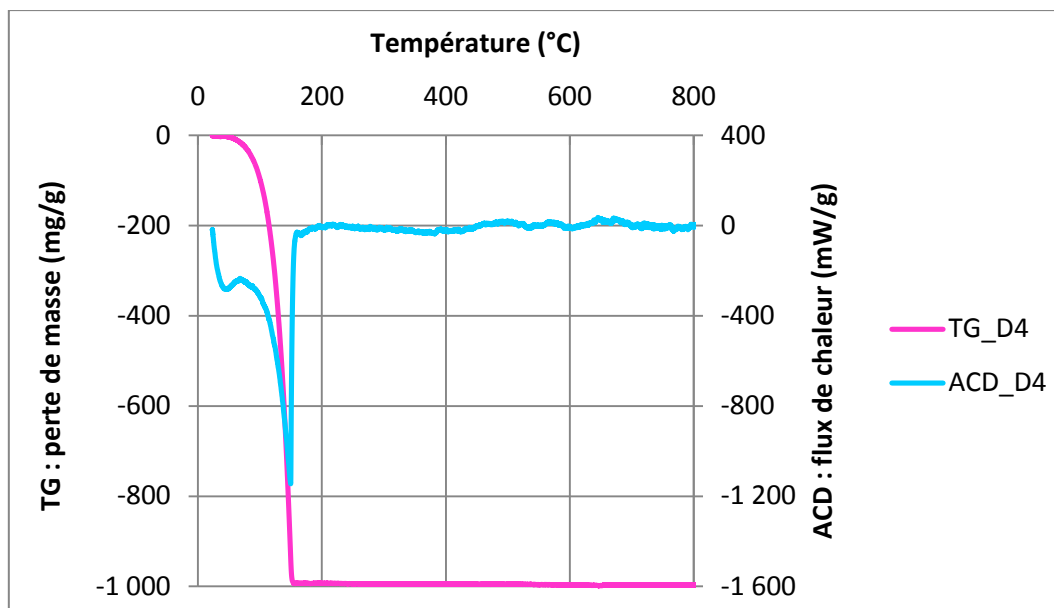


Figure 66 : Profils TG-ACD sous air du D4

➤ Approche quantitative

L'analyse qualitative permet à elle seule de tirer diverses conclusions. Pour tenter de valider les hypothèses formulées, une approche quantitative sous forme de bilan matière et d'énergie est proposée.

D'après les analyses GC, l'échantillon GS + D4 analysé par TG-ACD contient en moyenne une quantité de D4 adsorbée $q_{D4} = 182 \text{ mg}_{D4}/\text{g}_{GS + D4}$.

✓ Bilan matière

Il est possible d'effectuer un bilan matière sur les groupements méthyles (CH_3) issus du D4. Il y a huit groupements méthyles par molécule de D4. La quantité de CH_3 adsorbée sur le GS (q_{CH_3}), en $\text{mg}_{\text{CH}_3}/\text{g}_{GS + D4}$, est donc donnée par l'équation (37).

$$q_{\text{CH}_3} = q_{D4}/M_{D4} \times 8 \times M_{\text{CH}_3} = 74 \text{ mg}_{\text{CH}_3}/\text{g}_{GS + D4} \quad (37)$$

Avec, $M_{\text{composé}}$, les masses molaires de chacun des composés, consignées dans le Tableau 45.

| Composé | Masse molaire (g/mol) |
|---------------|-----------------------|
| D4 | 296,6 |
| CH_3 | 15,0 |
| O | 16,0 |

Tableau 45 : Masses molaires

De même, il est possible de faire un bilan matière sur l'apport d'oxygène (q_{O} , en $\text{mg}_{\text{O}}/\text{g}_{GS + D4}$) nécessaire à l'oxydation du squelette Si-O provenant du D4 en silice (38).

$$q_{\text{O}} = q_{D4}/M_{D4} \times 4 \times M_{\text{O}} = 39 \text{ mg}_{\text{O}}/\text{g}_{GS + D4} \quad (38)$$

Globalement, une perte de masse ($q_{\text{CH}_3} - q_{\text{O}}$) de **35 mg/g_{GS + D4}**, correspondant à la formation de CO_2 et H_2O gazeux lors de la combustion des groupements méthyles et au dépôt de silice sur l'échantillon (équation (36)), est donc attendue en TG.

En comparaison, les résultats de thermogravimétrie indiquent une perte de masse $\Delta m_{GS + D4}$ de $90 \text{ mg}_{\text{perdus}}/\text{g}_{GS + D4}$ entre 250 et 750°C (Figure 65). Toutefois, sur cette gamme de température, la courbe TG relative au GS vierge présente, comme mentionné précédemment sous azote (§ II.2.7a),

une perte de masse Δm_{GS} sans effet thermique associé, correspondant à environ $37 \text{ mg}_{\text{perdus}}/\text{g}_{GS + D4}$. La perte de masse spécifique de GS + D4 ($\Delta m_{GS + D4} - \Delta m_{GS}$) s'élève donc à **53 $\text{mg}_{\text{perdus}}/\text{g}_{GS + D4}$** .

L'écart entre les bilans matière GC et TG est important (53 %) ; la perte de masse mesurée en TG est supérieure à celle attendue.

Toutefois, le calcul théorique à partir des données GC a été réalisé suivant une réaction « modèle » impliquant plusieurs hypothèses. Il a notamment été supposé que la réaction (36) est totale, et que le D4 est retenu sous cette forme dans le GS. En réalité, les écarts constatés tendent à montrer que **l'oxydation du squelette Si-O en silice n'est probablement pas totale et/ou que le composé piégé n'est pas sous forme de D4**. Ce dernier point est cohérent avec l'analyse TG-ACD du D4 seul, et s'inscrit dans la continuité des hypothèses de polymérisation formulées à partir des caractérisations précédentes.

✓ Bilan d'énergie

Pour l'échantillon GS + D4 présenté sur la Figure 65, l'intégration du pic exothermique indique une production de chaleur de $2150 \text{ J/g}_{GS + D4}$, soit une enthalpie ($\Delta H_{GS + D4}$) rapportée à la quantité de D4 adsorbée (q_{D4}) de **- 11,8 kJ/g_{D4}**.

En faisant l'hypothèse de l'oxydation totale du D4 (équation (36)), l'enthalpie standard de réaction $\Delta H_{\text{réaction}}$ associée est donnée à 25°C par (39).

$$\Delta H_{\text{réaction}} = 4 \Delta H_f(\text{SiO}_{2(\text{cr})}) + 8 \Delta H_f(\text{CO}_{2(\text{g})}) + 12 \Delta H_f(\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}) - \Delta H_f(\text{C}_8\text{H}_{24}\text{O}_4\text{Si}_{4(\text{g})}) = - 7575 \text{ kJ/mol}_{D4} \quad (39)$$

Les enthalpies standard de formation ΔH_f des composés sont données dans le Tableau 46. Elles sont issues de tables de constantes thermodynamiques à 25°C. En première approximation, l'influence de la température est négligée.

| Composé | Enthalpie standard de formation ΔH_f (kJ/mol) | Référence |
|---|--|-----------------------|
| $\text{SiO}_{2(\text{cr})}$ (α -quartz) | - 911,9 | [Wagman et al., 1982] |
| $\text{CO}_{2(\text{g})}$ | - 393,5 | |
| $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ | - 241,9 | |
| $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{O}_4\text{Si}_{4(\text{g})}$ ($\text{D4}_{(\text{g})}$) | - 2123 | [Vatani et al., 2007] |

Tableau 46 : Enthalpies standard de formation à 25°C

L'enthalpie de réaction associée à l'oxydation du D4 est $\Delta H_{\text{réaction}} = - 7575 \text{ kJ/mol}_{D4}$, soit **- 25,5 kJ/g_{D4}**.

Comme pour le bilan matière, **l'écart relatif sur le bilan d'énergie est conséquent**. L'enthalpie $\Delta H_{GS + D4}$, déterminée expérimentalement par ACD, est inférieure en valeur absolue à l'enthalpie théorique $\Delta H_{\text{réaction}}$.

Cette fois encore, la réaction envisagée est une réaction « modèle » (36) basée sur une oxydation totale du D4 pris sous cette forme. Or, la quantité de chaleur dégagée expérimentalement est plus faible que celle attendue. Ceci va dans le sens d'une **oxydation non totale du squelette Si-O issu du D4**, qui a probablement établi des liaisons avec le GS. D'autre part, en cas de polymérisation, **le cycle du D4 est potentiellement (déjà) ouvert** ; moins d'énergie est donc nécessaire à l'oxydation du composé.

➤ Conclusion

Même si les bilans de matière et d'énergie ne permettent pas le recouplement de la quantité de D4 adsorbée, ils montrent que, dans la gamme 25-850°C étudiée, **le polluant n'est pas désorbé**.

A priori, à température suffisante, sous air, l'espèce retenue dans le GS est oxydée : les groupements méthyles sont brûlés (perte de masse) et le squelette (Si-O) issu du D4 est oxydé (au

moins partiellement) **en silice** dans l'échantillon (gain de masse). **D'un point de vue opérationnel, la non régénérabilité par voie thermique du GS après adsorption de D4 est ainsi clairement confirmée.** Ces conclusions corroborent les résultats de TG-ACD sous N_2 ainsi que ceux fournis par thermo-désorption (§ II.2.6).

Notons que quel que soit le type d'adsorbant, les siloxanes paraissent difficilement désorbables, comme l'indiquent Boulinguez et Le Cloirec [2010] qui n'observent aucune désorption de siloxanes en dessous de 200-350°C pour différents charbons actifs, et une désorption seulement partielle au-delà.

II.2.8. Conclusions

La structure du gel de silice peut être schématisée par la Figure 67. L'intérieur de chaque particule de GS est composé d'atomes de silicium reliés entre eux par des atomes d'oxygène (liaison siloxane) constituant des tétraèdres SiO_4 interconnectés. En surface, des groupements siloxanes Si-O-Si (où l'oxygène est à la surface) ou silanols (Si-OH) sont présents. Les groupements silanols sont responsables de la forte polarité du gel de silice et donc de son affinité avec l'eau. Les molécules d'eau peuvent se fixer par liaisons hydrogène (Figure 67 – b).

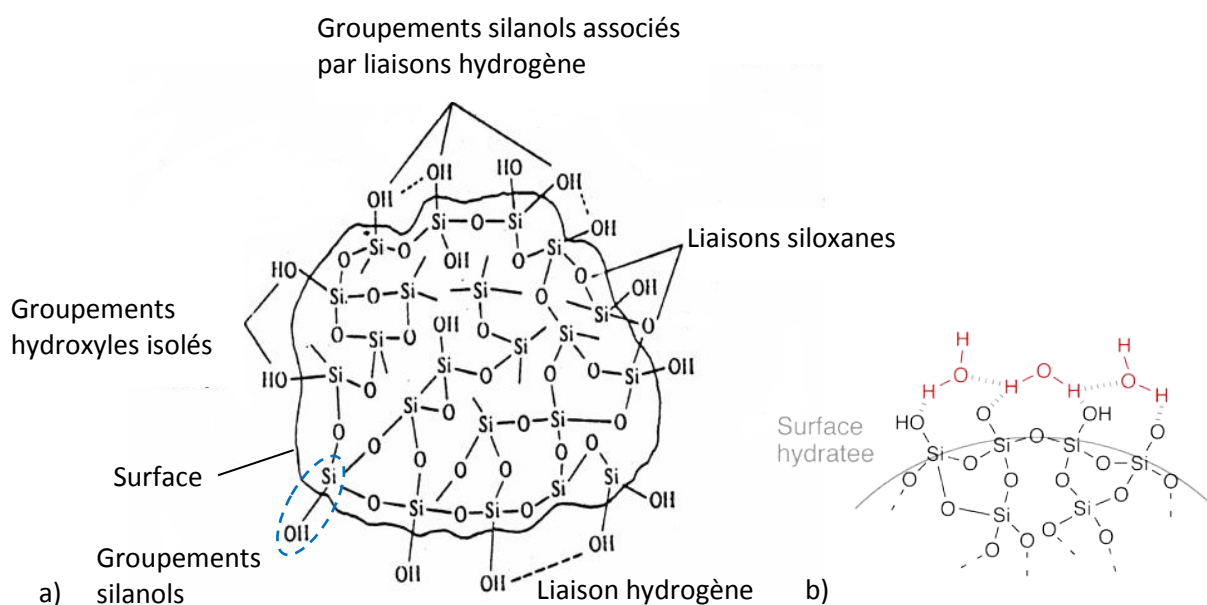


Figure 67 : (a) Structure d'une particule de gel de silice – Adapté de [Bauer et al., 1978] – (b) Surface du GS en présence d'humidité [Wikipédia]

Le même type d'interaction peut être envisagé entre le GS et les siloxanes, comme illustré sur la Figure 68. Des **interactions de type liaison hydrogène¹ s'exercent entre les ponts Si-O-Si de la chaîne siloxanique et les groupes silanols de la surface** du gel de silice [Carette et al., 1995]. L'intensité de cette interaction est de 10 kJ/mol environ. Ce phénomène pose problème lors de l'utilisation de colonnes chromatographiques dotées d'un film en PDMS pour l'analyse de siloxanes. Ceux-ci présentent une forte affinité pour la phase fixe et peuvent être complètement retenus dans la colonne.

¹ La liaison hydrogène ou pont hydrogène est une liaison de faible intensité (vingt fois plus faible qu'une liaison covalente) qui relie les molécules. Elle implique un atome d'hydrogène et un atome assez électronégatif (comme l'oxygène par exemple) et est à 90 % électrostatique. Bien que de la même famille que les forces de Van der Waals (les électrons « restent attachés » à leur atome), les liaisons hydrogène s'en distinguent par leur intensité : leur énergie de liaison est environ dix fois supérieure.

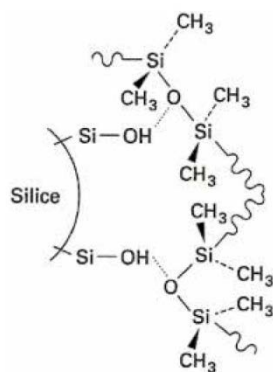
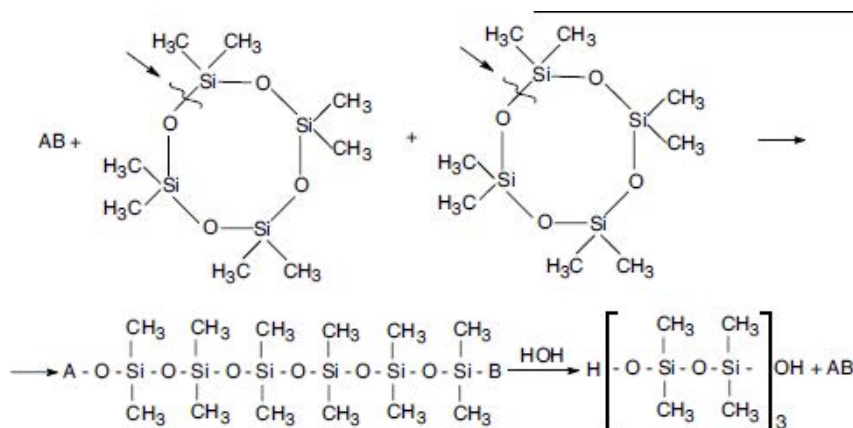


Figure 68 : Schéma de l'interaction silice - chaîne siloxanique [Carette et al., 1995]

Même si Soreanu et al. [2011] rapportent que, contrairement aux systèmes biologiques, les procédés physiques d'épuration ne sont pas sujets à la réaction des siloxanes, il est possible d'envisager que le D4 puisse rester sous sa forme cyclique, mais aussi former un siloxane linéaire par **ouverture de chaîne** (dégradation d'une liaison Si-O) et **polymérisation** (formation de PDMS). Le clivage de la liaison siloxane est facilité en présence d'eau en milieu acide, ce qui est le cas du GS. Le schéma réactionnel correspondant est proposé sur la Figure 69.



Avec AB un initiateur acide ou basique.

Figure 69 : Schéma réactionnel de l'ouverture de cycle et polymérisation du D4 [Soreanu et al., 2011]

Notons que dans l'industrie des silicones, l'interaction silice/D4 est bien connue. En effet, la silice, employée comme une charge de renforcement (pour augmenter la résistance d'un matériau siliconé), est fréquemment traitée avec du D4. Il se forme alors une couche de D4 autour de la silice [Laubie, 2012]. Les chaînes silicones vont ensuite réagir avec le D4 et ainsi inclure parfaitement la silice dans le matériau.

Finalement, il existe vraisemblablement une **combinaison des deux mécanismes** précédemment décrits selon le schéma proposé sur la Figure 70 : à **faible charge** [Schweigkofler et Niessner, 2001], **les liaisons** entre les molécules de siloxane et le GS **sont principalement de type hydrogène** [Soreanu et al., 2011], **alors qu'à plus forte charge, un phénomène de polymérisation** des siloxanes en silicones **se produit** [Montanari et al., 2010], probablement à cause de la proximité des molécules siloxaniques. Il s'ensuit un blocage des pores du GS, qui perd alors toute sa surface spécifique et son volume microporeux. La formation de composés non volatils, tels que des polymères siliconés (PDMS), peut expliquer la **régénération thermique limitée** du GS après adsorption de D4. Ce phénomène de polymérisation est également constaté sur d'autres supports adsorbants tels que des charbons actifs [Finocchio et al., 2009 ; Cabrera-Codony et al., 2014].

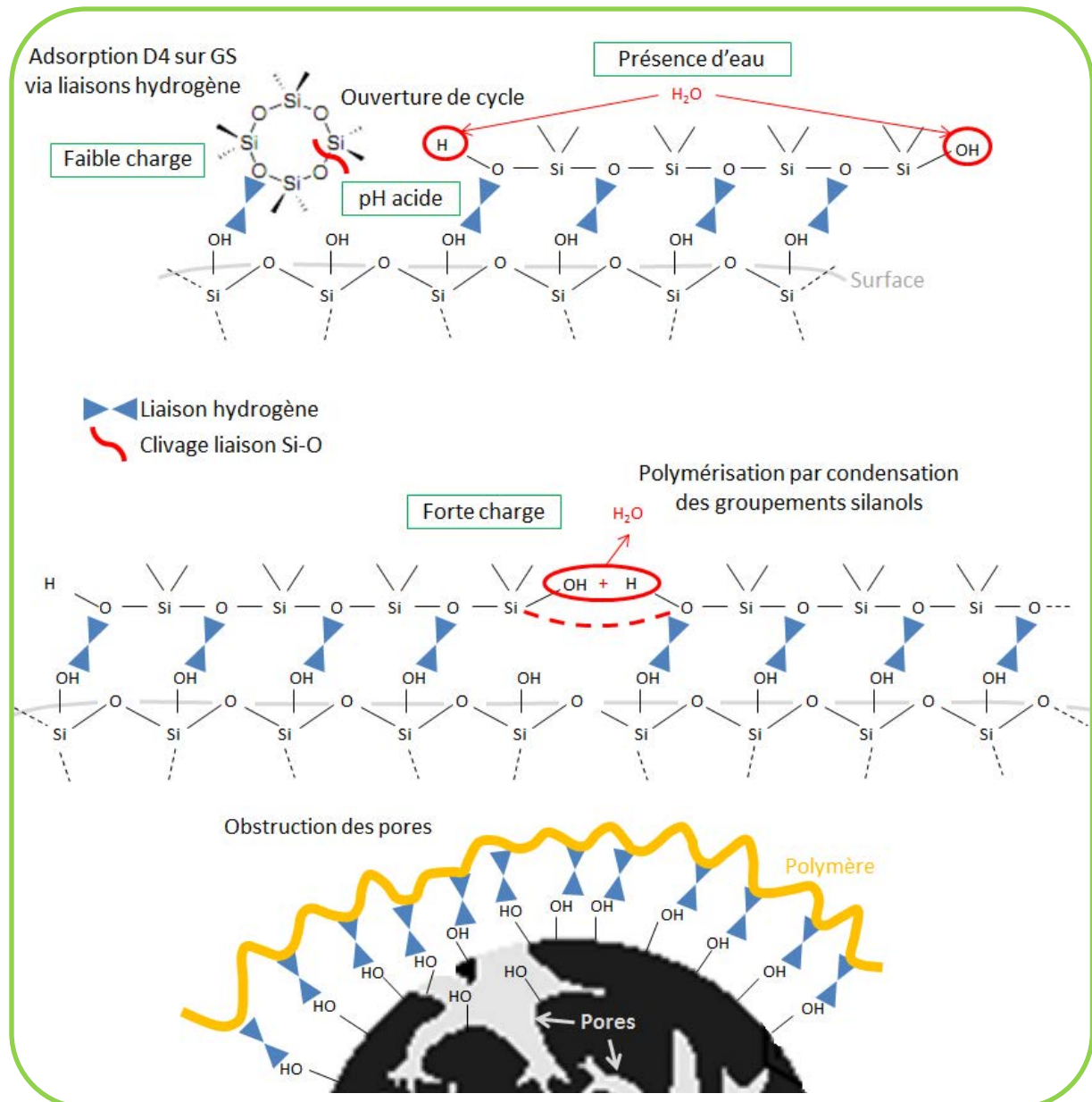


Figure 70 : Représentation (très) schématique de l'adsorption/polymérisation du D4 sur le GS

Chapitre 5 : Modélisation de l'adsorption GS + D4

| | | |
|-------|--|-----|
| I. | Isotherme d'adsorption..... | 185 |
| I.1. | Matériels et méthodes..... | 185 |
| I.2. | Résultats..... | 187 |
| II. | Modélisation des courbes de percée..... | 190 |
| II.1. | Description du modèle et hypothèses..... | 190 |
| II.2. | Simulations des courbes de percée..... | 195 |
| III. | Conclusions..... | 199 |

Dans ce chapitre, une première approche de modélisation est proposée. Il s'agit de prédire une courbe de percée dans un cas simple. Ainsi, le choix du couple GS + D4 a été retenu (plutôt que Z + H₂S) pour des raisons de facilité. En effet, les courbes de percée pour GS + D4 présentent une allure en « S » classique des phénomènes d'adsorption, alors que celles pour Z + H₂S sont nettement plus complexes, probablement à cause des phénomènes de réactions mis en jeu.

L'objectif est donc de simuler les courbes de percée obtenues expérimentalement pour différentes hauteur de lit de GS (Chapitre 3, § III.1b).

Afin de modéliser l'adsorption du D4 sur le GS, il est dans un premier temps nécessaire de déterminer une isotherme d'adsorption, dont les paramètres serviront de données d'entrée d'équilibre pour le modèle en dynamique. A terme, la modélisation peut constituer un d'outil d'aide au dimensionnement.

I. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption représente la relation entre la quantité de substance adsorbée par un adsorbant (q_e) et sa pression ou concentration d'équilibre (C_e) dans le ciel gazeux à température constante. Il existe 5 types d'isothermes, chacun correspondant à un comportement particulier entre adsorbat et adsorbant. Ils ne sont pas décrits ici mais le lecteur intéressé pourra se référer à Sun et Meunier [2003].

I.1. Matériels et méthodes

I.1.1. Dispositif expérimental

Pour la réalisation des isothermes, le dispositif expérimental présenté sur les Figure 71 et Figure 72 a été utilisé. Ce dispositif est similaire à celui utilisé par Ricaurte Ortega [2009] et Boulinguez [2010]. Il comprend :

- Six réacteurs en verre d'un volume connu d'environ 2,2 L, avec septum latéral, réalisés d'une seule pièce afin de diminuer le nombre de raccords et zones de fuite. Un bouchon rodé assure la fermeture et l'étanchéité du réacteur.
- Une nacelle en verre suspendue au centre de chaque réacteur servant à contenir une masse connue d'adsorbant.
- Un bain thermostaté.
- Un agitateur magnétique et un barreau aimanté par réacteur.
- Des anneaux de lestage.
- Des seringues micrométriques pour l'injection de D4 liquide de volumes : 1 μ L, 5 μ L, 10 μ L et 50 μ L.

- Une seringue d'1 mL pour le prélèvement du ciel gazeux avant injection dans le GC pour l'analyse du D4 par GC-FID. L'utilisation de seringues munies d'aiguilles avec orifice latéral est recommandée pour éviter les problèmes d'obstruction rencontrés avec des aiguilles biseautées lors du piquage à travers le septum.

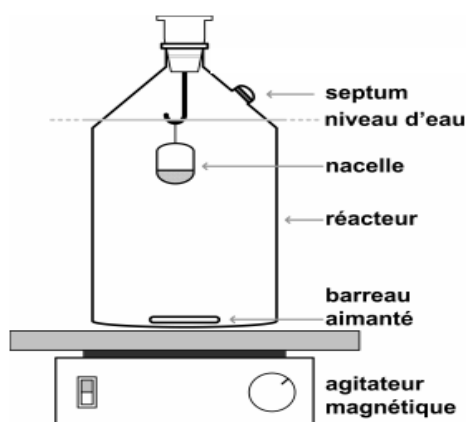


Figure 71 : Schéma du dispositif expérimental [Boulinguez, 2010] – Photo d'un réacteur utilisé pour la détermination des isothermes d'adsorption

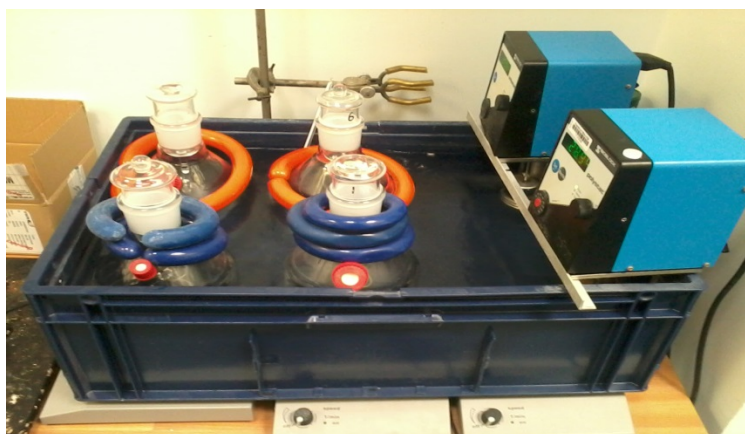


Figure 72: Montage expérimental : réacteurs dans le bain thermostaté

I.1.2. Protocole expérimental

Les réacteurs sont balayés pendant 5 minutes avec de l'azote. Une masse d'environ exactement 0,5 g d'adsorbant est pesée et placée dans la nacelle à l'intérieur de chaque réacteur avant fermeture. Un volume connu de D4 liquide est injecté à l'aide d'une seringue *via* le septum. La masse de la seringue avant et après injection est également pesée afin de déterminer par une autre méthode la masse de D4 injectée. Les réacteurs sont placés dans un bain thermostaté afin d'obtenir une température de l'ordre de $28 \pm 1^\circ\text{C}$ et maintenus sous agitation constante.

Au fur et à mesure de l'adsorption du D4 par le GS, la concentration dans le ciel gazeux diminue jusqu'à l'obtention d'un équilibre adsorbat-adsorbant. Le suivi de la concentration dans le ciel gazeux en fonction du temps, permet en théorie de tracer les courbes de cinétique d'adsorption. L'évolution de la concentration du système est d'autant plus lente à l'approche de l'équilibre. Une fois l'équilibre atteint, la concentration de D4 dans le ciel gazeux est analysée par GC-FID (cf. Chapitre 2, § III.3) (avec une injection manuelle alors que l'injection était automatique lors des essais décrits au Chapitre 3). Un point de l'isotherme (C_e , q_e) est obtenu en calculant q_e suivant le bilan de masse (40). La masse d'adsorbant a également été pesée après atteinte de l'équilibre afin de vérifier la valeur de q_e .

$$q_e = \frac{\rho_{D4} V_{seringue} - C_e V_{réacteur}}{m_{GS}} \times 10^6 \quad (40)$$

Avec,

- q_e , quantité de D4 adsorbée sur le GS à l'équilibre (mg_{D4}/g_{GS}),
- $\rho_{D4} = 955 \text{ kg/m}^3$, masse volumique du D4 à 25°C [ChemSpider],
- $V_{seringue}$, volume de D4 liquide injecté à l'aide d'une seringue (m^3),
- C_e , concentration dans le ciel gazeux à l'équilibre (kg/m^3),
- $V_{réacteur}$, volume du réacteur (m^3),
- m_{GS} , masse de GS introduite dans la nacelle du réacteur (g).

En renouvelant l'opération pour différents volumes de D4 liquide injecté, l'isotherme peut être tracée.

Un certain nombre de précautions expérimentales doivent être prises. En effet, le D4 a une fâcheuse tendance à s'adsorber sur tous les supports, en particulier en verre ; ainsi, il s'adsorbe notamment sur les parois des réacteurs et de la seringue de prélèvement. Il s'adsorbe probablement également dans le circuit d'analyse du GC. Il est donc indispensable d'être rigoureux et méthodique lors des expériences en respectant particulièrement les recommandations suivantes :

- purger consciencieusement les réacteurs,
- bien nettoyer la seringue de prélèvement de gaz avant analyse (rinçage à l'air ou avec le gaz à analyser),
- analyser le ciel gazeux des réacteurs par concentration croissante afin d'affecter au minimum la concentration de l'échantillon suivant,
- faire des répliqués de mesure et d'expérience.

Ainsi, pour chaque point d'équilibre, la concentration du ciel gazeux a été mesurée 4 à 10 fois par GC-FID, de façon à obtenir un pic dont la taille est sensiblement reproductible.

La volatilisation du D4 étant lente, il est nécessaire d'attendre suffisamment longtemps avant de réaliser les analyses. Dans sa thèse, Boulinguez [2010] indique un temps de volatilisation minimal de 7 h. Un essai préliminaire a permis de confirmer que la concentration dans le ciel gazeux semble stable au bout d'environ 10 h. Pour plus de précautions, il a été décidé d'attendre une nuit (donc plus de 14 h) avant de réaliser le prélèvement. D'autre part, une attente trop longue augmente le risque de fuite.

Enfin, il faut s'assurer que la totalité du D4 liquide peut se vaporiser, c'est-à-dire que sa pression de vapeur doit être inférieure à sa pression de vapeur saturante. A 25°C, la pression de vapeur saturante du D4 est de l'ordre de 210 Pa [ChemSpider], ce qui correspond à une concentration en phase gaz d'environ 25 g/m³.

I.2. Résultats

I.2.1. Isotherme expérimentale

La volatilisation du D4 étant très lente, les cinétiques d'adsorption n'ont pas pu être mesurées. En effet, il n'est pas pertinent de suivre l'évolution de la concentration du ciel gazeux jusqu'à l'équilibre car le phénomène d'adsorption a lieu conjointement à la volatilisation. Pour déterminer la cinétique d'adsorption, il aurait fallu utiliser un montage tel que celui proposé par Brosillon [2000], permettant l'ajout de l'adsorbant après volatilisation complète du polluant.

Une première campagne de mesures a été réalisée afin d'obtenir une isotherme complète. Des volumes de D4 liquide entre 10 µL et 150 µL ont été injectés dans les réacteurs. L'isotherme expérimentale ainsi obtenue est présentée sur la Figure 73. **La courbe d'isotherme obtenue est de**

type I (classification IUPAC [IUPAC, 1982]), traduisant une augmentation de la capacité d'adsorption pour une concentration en phase gaz croissante, jusqu'à atteindre un palier de saturation. Ceci est caractéristique d'une **adsorption monocouche du D4 à la surface du GS** (qui peut aussi être rencontrée en adsorption chimique [Hemati]).

Une seconde campagne sur une gamme de concentration initiale plus restreinte a également été réalisée afin d'obtenir des données d'isotherme plus précises aux environs de la concentration d'équilibre $C_e = 30 \text{ ppmv} = 0,397 \text{ g}_{\text{D4}}/\text{Nm}^3$, correspondant à la concentration d'alimentation ($C_{\text{D4_entrée}}$) pour les essais d'adsorption en dynamique que l'on cherche à modéliser. Les résultats obtenus lors des deux campagnes sont comparables.

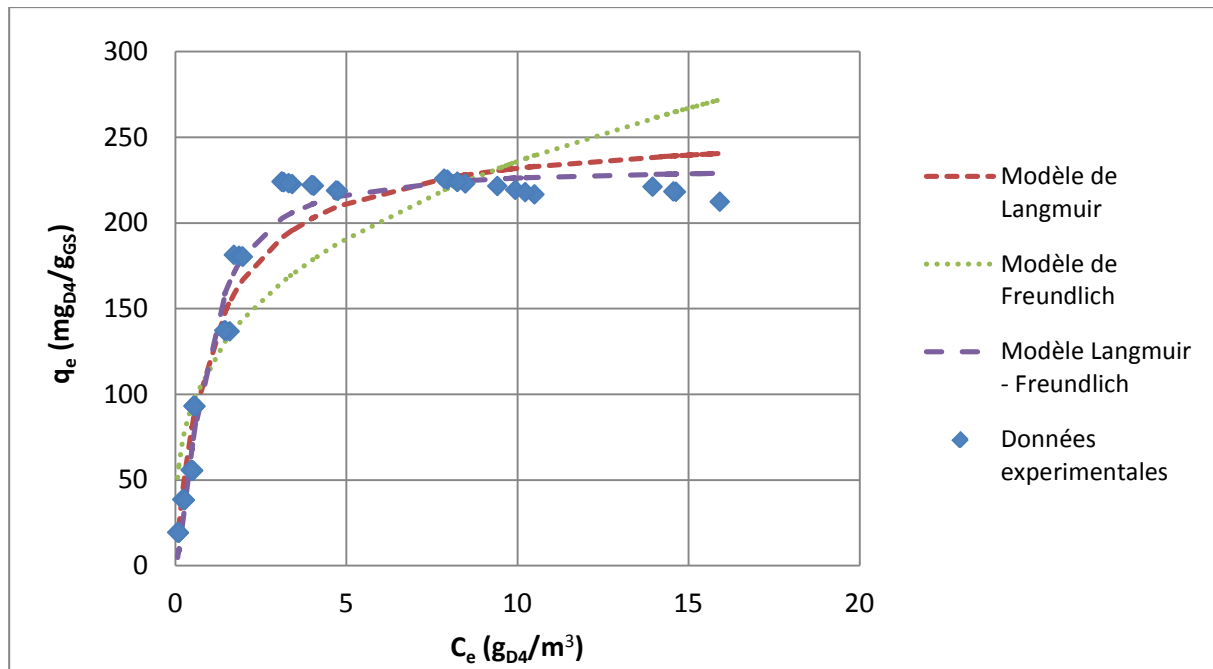


Figure 73 : Isotherme d'adsorption expérimentale du D4 sur le GS (première campagne) – Superposition avec les modèles de Langmuir, Freundlich et Langmuir-Freundlich

1.2.2. Représentation de l'isotherme

Afin de représenter les isothermes, plusieurs modèles existent ; les plus courants sont ceux de Langmuir, Freundlich et Langmuir-Freundlich. Ils sont respectivement donnés par les expressions résumées dans le Tableau 47. Pour plus d'informations concernant les hypothèses de validité, le lecteur pourra se référer notamment à Langmuir [1918], Ruthven [1984], Yang [2003] et Foo et Hameed [2010].

| Langmuir | Freundlich | Langmuir-Freundlich |
|---|--------------------------------|---|
| $\frac{q_e}{q_{\max}} = \frac{b C_e}{1 + b C_e} \quad (41)$ | $q_e = K C_e^{1/n} \quad (42)$ | $\frac{q_e}{q_{\max}} = \frac{b C_e^{1/n}}{1 + b C_e^{1/n}} \quad (43)$ |

Tableau 47 : Expression des isothermes de Langmuir, Freundlich et Langmuir-Freundlich

Où,

q_e est la masse de substance adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g),

C_e est la concentration du polluant dans le ciel gazeux à l'équilibre (g/m³),

q_{\max} est la capacité d'adsorption maximale de l'adsorbant (mg/g). Elle correspond à la masse qui serait adsorbée si toute la surface était complètement recouverte par une couche monomoléculaire d'adsorbat.

I Isotherme d'adsorption

b est une constante caractéristique du système (m^3/g). Ce paramètre augmente avec la chaleur d'adsorption et avec une diminution de la température.

K ($\text{mg.g}^{-1}.\text{m}^{3/n}.\text{g}^{-1/n}$) et n (adimensionnel) sont des constantes qui dépendent de la nature de l'adsorbat, de l'adsorbant et de la température. Le paramètre K est lié à la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Le paramètre n , plutôt lié à l'hétérogénéité de la surface et à la distribution des pores, indique la sélectivité de l'adsorbant pour l'adsorbat. Des valeurs de n inférieures à 1 montrent des interactions adsorbat-adsorbant faibles, alors que valeurs supérieures à l'unité représentent des interactions adsorbat-adsorbant plus fortes.

Le modèle de Langmuir est recommandé lorsqu'il y a une forte interaction entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant, et présume d'une adsorption monocouche. Tous les sites actifs sont supposés identiques et équivalents ; ils possèdent donc une affinité similaire pour les molécules d'adsorbat. L'adsorption est ainsi considérée comme homogène, sans transfert des molécules d'adsorbat vers d'autres sites actifs adjacents de la surface [Foo et Hameed, 2010].

L'isotherme de Freundlich décrit une adsorption réversible, non idéale et non restreinte à la formation d'une seule couche. Ce modèle peut être appliqué à une adsorption multicouche dont la distribution de la chaleur d'adsorption et l'affinité pour l'adsorbat n'est pas uniforme. Les sites possédant une énergie de liaison plus importante sont occupés en premier ; ils présentent une plus grande affinité pour les molécules d'adsorbat. L'isotherme de Freundlich est appliquée aux systèmes hétérogènes [Foo et Hameed, 2010].

L'isotherme de Langmuir-Freundlich, également dénommée modèle de Sips, combine les expressions de Langmuir et de Freundlich. Pour de faibles concentrations d'adsorbat, l'équation se réduit à l'expression de Freundlich, alors que pour des concentrations plus importantes, elle devient celle de Langmuir.

Afin de déterminer les paramètres de chacun des modèles, il est possible de procéder par régression linéaire pour les modèles de Langmuir et Freundlich, ou par régression non linéaire à l'aide de la méthode des moindres carrés pour les 3 cas. La seconde méthode permet de conserver la forme initiale de la relation et évite d'introduire des biais liés à la linéarisation [Boulinguez, 2010]. Les paramètres déterminés pour chacun des modèles sont consignés dans le Tableau 48. Au vu du coefficient de détermination (R^2), l'adéquation entre isothermes expérimentale et modélisées est acceptable (Figure 73). Les modèles de Langmuir et Langmuir-Freundlich semblent toutefois plus appropriés. **Pour la suite du travail, l'isotherme de Langmuir, dont l'expression est plus simple, est considérée.**

| | Paramètres de Freundlich | | | Paramètres de Langmuir | | | Paramètres de Langmuir-Freundlich | | | |
|-------------------------|--------------------------|-----|-------|------------------------|----------------------------------|-------|-----------------------------------|----------------------------------|------|-------|
| | K (*) | n | R^2 | q_{\max} (mg/g) | b (m^3/g) | R^2 | q_{\max} (mg/g) | b (m^3/g) | n | R^2 |
| Régression linéaire | 90 | 2,0 | 0,87 | 238 | 1,1 | 0,98 | - | - | - | - |
| Régression non linéaire | 117 | 3,3 | 0,77 | 257 | 0,9 | 0,94 | 232 | 1,2 | 0,66 | 0,97 |

* Unité de K : $\text{mg.g}^{-1}.\text{m}^{3/n}.\text{g}^{-1/n}$

Tableau 48: Paramètres des isothermes de Langmuir, Freundlich et Langmuir-Freundlich pour GS + D4

I.2.3. Limites et incertitudes

Il faut noter que les modèles utilisés ici pour décrire les isothermes d'adsorption sont des modèles d'équilibre. *A priori*, ils ne sont pas applicables en cas d'irréversibilité ou de réaction chimique, or il a

été vu au Chapitre 4, § II.2 que le composé D4 était très peu désorbable. Il semble cependant que les modèles de Langmuir et Langmuir-Freundlich décrivent assez bien les données expérimentales.

En raison des conditions climatiques, les isothermes ont été construites à une température de $28 \pm 1^\circ\text{C}$ alors que les essais d'adsorption en dynamique que l'on cherche à modéliser ont été réalisés à des températures de l'ordre de 20 à 30°C (Chapitre 3, § IV.1.2). La sensibilité des résultats à la température n'ayant pas été étudiée, des biais peuvent être introduits lors de la modélisation en dynamique. Les essais réalisés en dynamique tendent à montrer qu'une augmentation de la température de l'ordre de 18°C induit une diminution de la capacité d'adsorption de 13 % (Chapitre 3, § IV.4.2).

D'autre part, l'obtention d'une isotherme exploitable du D4 est délicate du fait de sa tendance à s'adsorber sur tous les supports, y compris en verre, comme cela a été mentionné précédemment. En supposant qu'une partie du D4 s'adsorbe inévitablement sur les parois du réacteur, la quantité de D4 réellement adsorbée sur le GS est inférieure à celle déterminée expérimentalement par bilan matière.

De plus, l'incertitude de mesure sur la concentration de D4 dans le ciel gazeux (C_e), estimée à 5 % pour les concentrations les plus élevées et à 10-15 % pour les plus faibles, induit une **forte sensibilité de l'isotherme suivant l'axe des abscisses**. Les paramètres de l'isotherme sont alors impactés. Notons que la quantité adsorbée (q_e) déterminée par bilan matière (40) à partir des analyses GC de C_e (méthode indirecte), ou par pesée de l'adsorbant avant et après adsorption (méthode directe) est très comparable. En revanche, les concentrations C_e déterminées par mesure GC ou par déduction (bilan matière) des pesées sont significativement différentes. En effet, la majorité du D4 injecté se retrouve en phase solide. Ainsi, la principale difficulté réside dans l'analyse précise des concentrations C_e , dont le niveau est proche du seuil de quantification et en limite d'étalonnage (d'autant plus pour les concentrations inférieures à 5 g/m^3). La méthode par pesée pourrait permettre de s'affranchir de cette difficulté, mais elle est peu fiable pour les faibles volumes de D4 injectés. Ces problèmes de précision des isothermes ont également été mentionnés par Boulinguez [2010], en particulier pour le D4.

II. Modélisation des courbes de percée

La modélisation du comportement dynamique d'une colonne d'adsorption est fondée sur l'écriture de deux bilans : d'une part, un bilan sur la phase mobile (gaz) pour laquelle le transfert par convection domine, et d'autre part, un bilan sur les particules d'adsorbant pour lesquelles le transfert par diffusion domine [Cruz et al., 2004]. Ces bilans matière permettent de décrire l'évolution spatio-temporelle de la concentration en phase gazeuse et de la quantité adsorbée en phase solide. Dans le cadre de cette étude, la concentration en polluant dans le gaz en sortie de colonne est l'information d'intérêt pour tracer les courbes de percée.

II.1. Description du modèle et hypothèses

Dans cette partie, les bilans de matière et les hypothèses retenues sont présentés. Les hypothèses permettent de simplifier le système et de le résoudre plus facilement ; cependant, chaque approximation limite la validité ou l'applicabilité de la solution calculée.

Dans la littérature, de nombreux modèles décrivent les phénomènes d'adsorption. La majorité des bilans de matière établis pour décrire les colonnes d'adsorption ne prend en compte que les mécanismes de transfert dans la direction axiale. En réalité, des études ont montré une dispersion radiale non-négligeable due à une porosité plus élevée à proximité de la paroi, donnant lieu à une distribution radiale du polluant (concentration plus forte le long des parois de la colonne dans la zone de transfert de masse) [Bart et al., 1996]. Cette contribution n'est pas négligeable pour une colonne

d'adsorption à l'échelle laboratoire mais n'est probablement pas significative pour un dimensionnement industriel si la phase gaz est correctement distribuée en entrée de colonne.

Le **modèle** présenté ici est **monodimensionnel suivant l'axe de la colonne** (Figure 74). Le choix d'une longueur de colonne adimensionnée (ξ) a été fait pour établir les bilans.

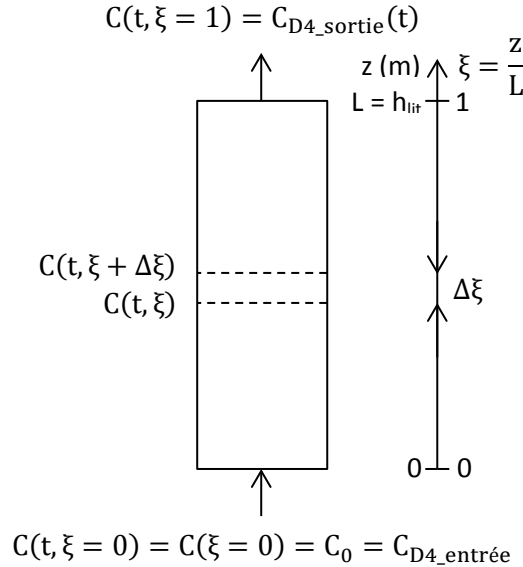


Figure 74 : Représentation schématique de la colonne

II.1.1. Mise en équations du système continu

Les équations exposées ici ont été utilisées (à quelques variantes près) par de nombreux auteurs [Brosillon et al., 2001 ; Boulinguez, 2010] dont la liste ne saurait être exhaustive, afin de modéliser les courbes de percée. Le système d'équation est dans un premier temps présenté de façon « traditionnelle » ; ensuite, une structure modifiée, permettant de réduire le nombre de paramètres d'entrée du modèle, est développée.

a. Structure « traditionnelle »

➤ Bilan matière sur le polluant en phase gazeuse

De façon générale, le bilan matière mono-polluant 1D est donné par l'équation (44).

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{1}{L} \frac{\partial (vC)}{\partial \xi} + \frac{\rho_{lit}}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_L}{L^2} \frac{\partial^2 C}{\partial \xi^2} \quad (44)$$

Avec :

t , temps (s)

L , longueur de la colonne (m)

$\xi = z/L$, cote axiale adimensionnée (z étant la cote axiale (m))

C , concentration en polluant dans la phase gazeuse (fonction du temps et de ξ) (g/m^3)

q , quantité de polluant adsorbée dans l'adsorbant (fonction du temps et de ξ) (g/kg)

ρ_{lit} , masse volumique du lit (kg/m^3)

ε , porosité du lit d'adsorbant

$v = u_{vide}/\varepsilon$, vitesse interstitielle du gaz (m/s) (u_{vide} étant la vitesse en fût vide (m/s))

D_L , coefficient de dispersion axiale (m^2/s)

Le bilan de matière (44) prend en compte la variation du contenu (concentration) dans la phase gaz (1^{er} terme), la convection (2nd terme), le transfert de matière global par adsorption (3^{ème} terme) et la dispersion axiale (2nd membre).

L'équation (44) peut être simplifiée moyennant quelques hypothèses couramment utilisées. En considérant la conservation du débit de gaz dans la colonne (flux adsorbé négligeable devant flux traité) et la masse volumique du gaz constante (température constante et pertes de charge négligeables dans la colonne [Hwang et al., 1997]), la vitesse en fût vide u est constante. De plus, en supposant une porosité du lit uniforme dans la colonne (ce qui est globalement vérifié sauf vers les parois), la vitesse interstitielle v l'est également. Enfin, en négligeant la dispersion axiale ($D_L = 0 \text{ m}^2/\text{s}$), le terme du second membre est nul. Ainsi, pour un écoulement piston, l'équation (44) devient (45).

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{1}{\tau_1} \frac{\partial C}{\partial \xi} + \frac{\rho_{\text{lit}}}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (45)$$

En posant

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{v}{L} = \frac{u_{\text{vide}}}{\varepsilon L} \quad (46)$$

Avec τ_1 , constante de temps associée au transfert de masse (temps de séjour dans le lit) (s).

➤ Transfert de matière par adsorption gaz-solide

Plusieurs modèles, plus ou moins complexes, existent pour représenter le taux d'adsorption. Une approche globale a été choisie en considérant une unique résistance au transfert de matière représentée par le modèle de force motrice linéaire. Le flux peut alors être exprimé par rapport à la concentration en phase solide (47) ou par rapport à la concentration en phase gaz (48).

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k'_g a_p (q^* - q) \quad (47)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_g a_p \frac{1 - \varepsilon}{\rho_{\text{lit}}} (C - C^*) \quad (48)$$

Avec :

k_g, k'_g , coefficients globaux de transfert de masse (m/s)

a_p , surface externe de la particule adsorbante par unité de volume d'adsorbant (m^2/m^3).

L'hypothèse d'une particule sphérique est posée ; ainsi, $a_p = 3/R_p$, R_p étant le rayon de la particule (m).

q^* (g/kg), quantité de polluant adsorbée dans l'adsorbant, en équilibre avec une phase gazeuse de concentration en polluant C

C^* (g/m^3), concentration en polluant dans la phase gazeuse, en équilibre avec une phase solide de concentration en polluant q

Dans cette étude, la relation (48) exprimant le flux adsorbé en fonction du gradient de concentration en phase gaz est utilisée. Le coefficient utilisé (k_g) est global et représente la superposition de tous les mécanismes de transfert de masse liés à l'adsorption. Ce coefficient regroupe le transfert de masse externe ainsi que les mécanismes de diffusion intra-particulaire (diffusion moléculaire, de Knudsen et de surface).

Il est également possible de prendre en compte deux résistances au transfert de matière (résistance externe et diffusion intra-particulaire ou deux résistances internes (dans les macro- et dans les micropores)). L'utilisation d'une relation globale évite la prise en compte détaillée des mécanismes

diffusionnels intra-particulaires qui nécessitent l'introduction de variable(s) inconnue(s) (e.g. concentration du polluant en surface de l'adsorbant, dans les pores) qui sont généralement difficiles, voire impossibles à mesurer expérimentalement [Giraudet, 2006]. De plus, il n'est pas nécessaire de décomposer le transfert de masse en un transfert externe (du gaz vers la couche limite de diffusion à la surface de l'adsorbant (film)) et un transfert interne ou intra-particulaire (du film à la surface de l'adsorbant vers les pores). Les coefficients de transfert associés étant difficilement estimables par des corrélations, surtout pour la diffusion intra-particulaire, le choix d'un coefficient de transfert global permet de n'avoir qu'un paramètre d'ajustement. D'autre part, un modèle utilisant deux coefficients de transfert semble sur-paramétré sachant que peu d'indications quant à la structure interne du grain d'adsorbant sont disponibles.

➤ Relation d'équilibre

Les équilibres d'adsorption entre les deux phases sont définis au moyen d'une isotherme. Pour des raisons de simplicité, le modèle de Langmuir (dont les résultats donnés dans le paragraphe I.2 sont satisfaisants) a été retenu (relation (49)).

$$q = \frac{q_{\max} b C^*}{1 + b C^*} \quad (49)$$

Avec :

q_{\max} et b , paramètres de Langmuir définis au paragraphe I.2.2.

En choisissant une telle relation d'équilibre, le système est supposé isotherme. Toutefois, l'adsorption est un phénomène exothermique : la température au cœur de la colonne tend donc à augmenter. Pour obtenir des conditions isothermes, les échanges vers l'extérieur doivent être favorisés afin de dissiper la chaleur [Giraudet, 2006]. Aucun dispositif spécifique de dissipation thermique n'est ici mis en œuvre expérimentalement ; toutefois, les concentrations étudiées sont faibles et l'augmentation de température est limitée.

➤ Conditions aux limites et initiales

La définition des conditions aux limites (en $\xi = 0$ et 1) et initiales (à $t = 0$ s) garantit l'unicité de la solution.

Les conditions aux limites sont (50) :

$$C(t, \xi = 0) = C_0 \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial C}{\partial \xi} \right|_{\xi=1} = 0 \quad (50)$$

La concentration du polluant en phase gaz en entrée de colonne est constante et connue dans cette étude. La dérivée de la concentration en sortie de colonne est nulle.

Les conditions initiales sont données par les relations (51) et (52):

$$C(t = 0, \xi > 0) = 0 \quad \text{et} \quad C(t = 0, \xi = 0) = C_0 \quad (51)$$

A part en entrée de colonne, la concentration du polluant en phase gaz est nulle en début d'essai ($t = 0$ s).

$$q(t = 0, \xi) = 0 \quad (52)$$

L'adsorbant étant supposé vierge en début d'essai (pas de cycle d'adsorption-régénération par exemple), la quantité de polluant adsorbée dans l'adsorbant est également nulle à $t = 0$ s.

b. Structure modifiée

Le système d'équations (45), (48), (49) comprend 5 « macro-paramètres » (groupes de paramètres). Couenne et al. [2005] ont montré qu'un tel système est sur-paramétré.

Ainsi, en combinant les équations (45) et (48), il vient l'expression (53) [Couenne et al., 2005].

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{1}{\tau_1} \frac{\partial C}{\partial \xi} + \frac{1}{\tau_2} (C - C^*) = 0 \quad (53)$$

En posant

$$\frac{1}{\tau_2} = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} k_g a_p \quad (54)$$

Avec τ_2 , constante de temps associée au transfert de masse (s).

De même, en combinant les équations (48) et (49), l'expression (55) est obtenue.

$$\frac{\partial C^*}{\partial t} = \frac{(1 + bC^*)^2}{\tau_3} (C - C^*) \quad (55)$$

En posant

$$\frac{1}{\tau_3} = \frac{k_g a_p (1 - \varepsilon)}{q_{\max} b \rho_{\text{lit}}} \quad (56)$$

Avec τ_3 , constante de temps associée au transfert de masse (s).

Les conditions aux limites restent identiques (50).

Les conditions initiales sur C sont également conservées (51). Celle pour C^* est (57), le système étant supposé à l'équilibre en début d'essai et dépourvu de tout polluant.

$$C^*(t = 0, \xi) = C(t = 0, \xi > 0) = 0 \quad (57)$$

Ainsi, le système défini par (53) et (55) ne comprend plus que 4 macro-paramètres (τ_1 , τ_2 , τ_3 , b) au lieu de 5 ; il est donc plus compact. De plus, les conditions initiales sont parfaitement mesurées indépendamment des paramètres estimés, alors que ce n'est pas toujours le cas avec la variable q dans l'équation (52). Dans cette étude, le problème ne se pose pas puisque l'adsorbant est vierge en début d'essai ($q = 0 \text{ mol/m}^3$), mais, par exemple, lors d'essais après régénération où la désorption est non totale, $q(t = 0, \xi)$ n'est pas mesurable mais seulement estimable.

II.1.2. Discrétisation du système d'équation

La structure du modèle est un système de deux équations aux dérivées partielles (EDP) non linéaires ((53) et (55)) à deux inconnues (C et C^*) caractérisé par des conditions aux limites et initiales. Il est donc nécessaire de **discrétiser ces équations continues** afin de pouvoir résoudre le système numériquement sur le domaine de calcul appelé maillage (les solutions analytiques ne sont pas connues).

Pour passer d'un problème exact continu régi par un système d'EDP au problème approché discret, il existe trois grandes familles de méthodes. La méthode des différences finies consiste à approximer les dérivées partielles des équations au moyen de la formule de Taylor en un nombre fini de points discrets ou nœuds du maillage. Ainsi, une équation algébrique fonction des inconnues est obtenue à chaque nœud du maillage.

Un maillage de la colonne est élaboré pour déterminer l'évolution des grandeurs $C(\xi, t)$ et $C^*(\xi, t)$ en fonction de l'espace ξ sur l'intervalle $[0 ; 1]$ et du temps. Le problème étudié étant 1D instationnaire, le domaine de définition est décomposé en N nœuds de cote $\xi_i = i\Delta\xi$, répartis régulièrement avec un pas d'espace $\Delta\xi$. De même, le temps est décomposé en intervalles élémentaires de pas constant

Δt . On note C_i^j la valeur discrète de la grandeur $C(\xi, t)$ au nœud de cote ξ_i et au temps $t_j = j\Delta t$. Il est fait de même pour C^* .

Un schéma explicite aux différences finies d'ordre 1 a été choisi. Le système d'équations discrètes ainsi obtenu est donné par les relations (58) et (59) ; les conditions aux limites sont exprimées par l'équation (60), les conditions initiales par les équations (61) et (62).

$$C_i^{j+1} = \Delta t \left[\frac{-1}{\tau_1} \left(\frac{C_i^j - C_{i-1}^j}{\Delta \xi} \right) - \frac{1}{\tau_2} (C_i^j - C_i^{*j}) \right] + C_i^j \quad (58)$$

$$C_i^{*j+1} = \Delta t \frac{(1 + bC_i^{*j})^2}{\tau_3} (C_i^j - C_i^{*j}) + C_i^{*j} \quad (59)$$

$$C_1^j = C_0 \quad \text{et} \quad C_n^j = C_{n-1}^j \quad (60)$$

$$C_1^1 = C_0 \quad \text{et} \quad C_{i>1}^1 = 0 \quad (61)$$

$$C_i^{*1} = 0 \quad (62)$$

II.2. Simulations des courbes de percée

La programmation et la simulation numérique ont été réalisées sous Matlab®. Un pas de temps $\Delta t = 0,001$ s a été choisi pour une convergence rapide du système. En effet, un pas de temps trop grand n'assure pas la convergence du calcul, et un pas de temps très court allonge la durée de calcul. Trente nœuds de maillage ($N = 30$) ont été définis sur la longueur de la colonne ; le pas d'espace vaut donc $\Delta \xi = 1/(N-1)$. Pour un maillage suffisamment fin, l'influence du nombre de nœuds n'est pas significative.

II.2.1. Ajustement des paramètres du modèle

Il a été décidé, dans un premier temps, de simuler l'expérience d'adsorption du D4 par le gel de silice réalisée dans les conditions de référence : $m_{GS} = 10$ g, $C_{D4_entrée} = 30$ ppmv ($0,397$ g/Nm³), débit = 4 NL/min ($u_{vide} = 0,14$ m/s) (Chapitre 3, § II.2).

Les valeurs des différentes constantes apparaissant dans les équations ont été fixées ; elles sont données dans le Tableau 49.

| u_{vide} (m/s) | ε | R_p (mm) | ρ_{lit} (kg/m ³) | $L = h_{lit}$ (m) | C_0 (g/Nm ³) | q_{max} (g/kg) | b (m ³ /g) |
|------------------|---------------|------------|-----------------------------------|-------------------|----------------------------|------------------|-------------------------|
| 0,14 | 0,45 | 1 | 760 | 0,027 | 0,397 | 257 | 0,9 |

Tableau 49 : Valeurs initiales des constantes fixées

La porosité a été évaluée expérimentalement en prenant en compte le volume microporeux déterminé dans le Tableau 16.

Le rayon d'une particule de GS est pris égal au rayon moyen, d'après la granulométrie indiquée par le fournisseur.

La hauteur de lit mesurée expérimentalement étant peu précise, le parti a été de la calculer à partir de la masse introduite dans la colonne et de la masse volumique moyenne du lit. Cette dernière a été déterminée à partir de la masse et du volume de lit pour plusieurs remplissages de la colonne.

Les paramètres de Langmuir sont ceux déterminés par régression non linéaire (Tableau 48).

Ainsi, *a priori*, l'unique paramètre inconnu et ajustable est le coefficient de transfert de masse, k_g , du modèle de force motrice linéaire. Le modèle est confronté à la courbe de percée expérimentale obtenue dans les conditions de référence. Le coefficient k_g est alors ajusté pour que le modèle décrive au mieux les données expérimentales.

Toutefois, aucune valeur de k_g ne semble adaptée pour permettre la superposition des courbes de percée expérimentale et simulée (Figure 75).

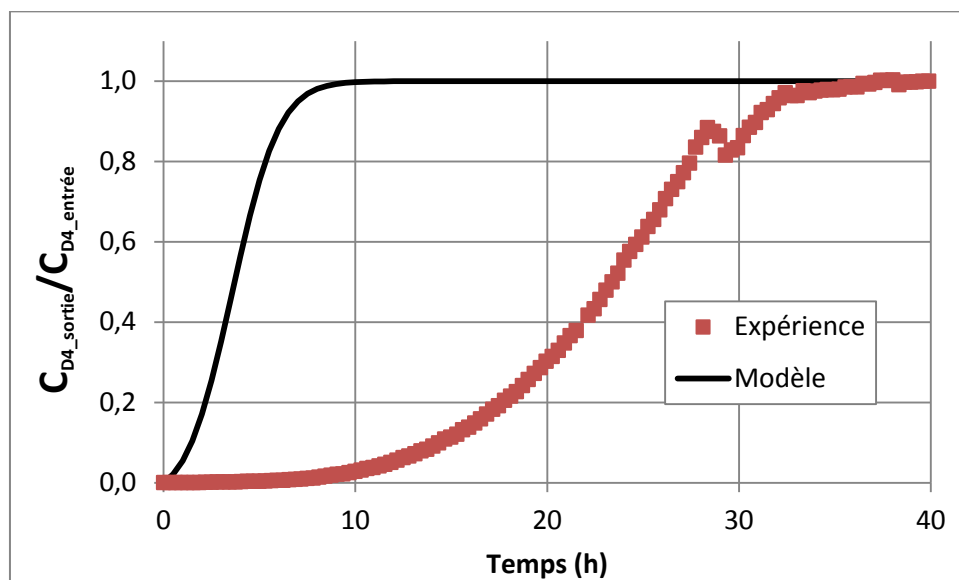


Figure 75 : Comparaison de la courbe de percée expérimentale et simulée – $k_g = 0,02 \text{ m/s}$

Il s'avère que les coefficients de l'isotherme de Langmuir déterminés expérimentalement sont mis en doute. En effet, en supposant une concentration à l'équilibre C^* de $0,397 \text{ g/Nm}^3$ (équivalente à $C_{D4_entrée} = 30 \text{ ppmv}$), la valeur de la quantité adsorbée q correspondante d'après l'isotherme est de $68 \text{ mg}_{D4}/\text{g}_{GS}$, alors que les résultats des essais d'adsorption en dynamique donnent une capacité d'adsorption à saturation d'environ $220 \text{ mg}_{D4}/\text{g}_{GS}$ (Chapitre 3, § II.2). Une observation similaire a été dressée par Boulinguez [2010], qui constate que les courbes expérimentales percent environ deux fois plus tard que les valeurs prévues par simulation ; aussi, les capacités d'adsorption expérimentales sont entre 2 et 3 fois supérieures à celles prévues par l'isotherme d'adsorption. Il l'attribue principalement à de l'adsorption « parasite » sur les parois du dispositif expérimental utilisé en dynamique (tuyauterie, parois de la colonne d'adsorption), les siloxanes ayant tendance à s'adsorber sur le verre, le métal et le plastique comme cela a été mentionné au paragraphe I.1.2. Cependant, cette explication ne nous paraît pas pouvoir expliquer un tel écart, car du D4 s'adsorbe probablement aussi sur le verre du dispositif utilisé pour la détermination des isothermes. De plus, la bonne concordance observée pour la détermination des capacités d'adsorption entre la méthode GC et la pesée dans le Chapitre 3, § IV.1.2 semble indiquer que l'adsorption dans le système de mélange et le système d'analyse est marginale (la colonne d'adsorption ayant été pesée avec l'adsorbant, il n'est pas possible de quantifier une éventuelle adsorption sur les parois de la colonne).

D'autre part, les nombreux désagréments rencontrés à cause des propriétés particulières du D4 et rendant la construction d'une isotherme fiable délicate ont déjà été soulignés. Boulinguez [2010] met en évidence les répercussions des incertitudes liées à l'isotherme d'adsorption sur les simulations numériques de l'adsorption en dynamique.

Ainsi, d'autres explications peuvent être proposées : peut-être que l'équilibre n'était en réalité pas atteint lors de la détermination des isothermes et qu'il aurait fallu attendre encore plus longtemps avant d'analyser le ciel gazeux (si la vitesse de volatilisation et la vitesse d'adsorption sont sensiblement égales, la concentration dans le ciel gazeux est presque constante, ce qui peut laisser penser à tort que l'équilibre est atteint). D'autre part, l'agitation n'était peut-être pas optimisée, ce

qui a pu avoir pour conséquence de différer l'obtention de l'équilibre. Enfin, l'adsorbant dans la nacelle était peut-être trop peu accessible par endroits (certaines zones de la surface étaient peu en contact avec le gaz).

De plus, les phénomènes de polymérisation mis en évidence lors des essais d'adsorption en dynamique (Chapitre 4, § II.2) expliquent peut-être en partie les écarts constatés. Dans le cas des essais en dynamique, l'alimentation continue en polluant pourrait faciliter sur la durée les phénomènes de polymérisation [Cabrera-Codony et al., 2014] et entraîner des quantités adsorbées significativement supérieures. Ainsi, la méthode de détermination des isothermes en statique pourrait ne pas être très adaptée dans le cas présent.

Pour plus de cohérence, il aurait fallu déterminer l'isotherme d'adsorption en dynamique également, en faisant varier la concentration de D4 dans l'alimentation.

Ainsi, même si la méthode n'est pas rigoureuse, les paramètres de l'isotherme de Langmuir ont été modifiés afin de voir si la prédiction des courbes de percée est néanmoins possible.

Finalement, en fixant $q_{\max} = 315 \text{ g/kg}$ et $b = 6 \text{ m}^3/\text{g}$ et en ajustant le paramètre k_g à $0,020 \text{ m/s}$, le graphique présenté sur la Figure 76 est obtenu.

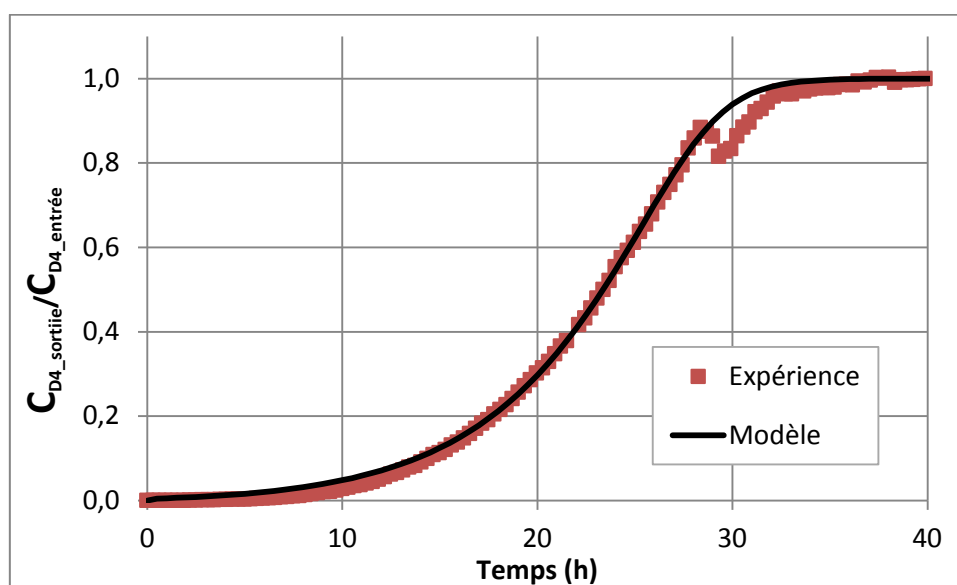


Figure 76 : Comparaison de la courbe de percée expérimentale et simulée – Ajustement des paramètres du modèle pour $m_{GS} = 10 \text{ g}$ ($q_{\max} = 315 \text{ g/kg}$, $b = 6 \text{ m}^3/\text{g}$, $k_g = 0,020 \text{ m/s}$)

Par manque de temps, les ajustements ont été effectués manuellement ; la méthode des moindres carrés aurait pu être utilisée pour améliorer la précision des résultats. Cependant, étant donnés les problèmes rencontrés et les diverses sources d'incertitude, un résultat précis n'est pas recherché. Une estimation de k_g est ainsi proposée.

En fonction des valeurs choisies pour les paramètres de l'isotherme, la valeur estimée de k_g est modifiée légèrement (Tableau 50). Il peut être noté cependant que l'adéquation semble meilleure pour les valeurs de q_{\max} de 315 et 360 g/kg .

| | | | | | | |
|----------------------------|--------|-------------|-------|-------|-------|-------------|
| $q_{\max} \text{ (g/kg)}$ | 500 | 405 | 360 | 315 | 290 | 276 |
| $b \text{ (m}^3/\text{g)}$ | 2 | 3 | 4 | 6 | 8 | 10 |
| $k_g \text{ (m/s)}$ | 0,035* | 0,026-0,028 | 0,023 | 0,020 | 0,019 | 0,018-0,019 |

* Adéquation expérience/modèle moins satisfaisante

Tableau 50 : Estimation de k_g en fonction des paramètres de l'isotherme de Langmuir

Dans tous les cas, la valeur de k_g est du même ordre de grandeur que le coefficient de diffusion externe k_D ($0,024 \text{ m/s}$ à 25°C), évalué à partir de corrélations dans le Chapitre 3, § III. Cette

comparaison permet de présumer que la résistance au transfert est plus importante du côté gaz (externe) que du côté solide (interne). En effet, si la résistance interne au transfert était limitante, le coefficient global k_g aurait été nettement inférieur à k_D et conditionné par le coefficient de transfert interne. Pour le confirmer, il aurait fallu faire varier les conditions expérimentales. Par exemple, si le transfert externe est effectivement limitant (ce qui est inhabituel en phase gaz), le coefficient global k_g varie avec la vitesse du gaz.

Dans l'idéal, il serait ensuite judicieux d'effectuer une analyse de sensibilité sur les constantes. En effet, plusieurs valeurs utilisées sont peu fiables ou peu précises telles que les paramètres de l'isotherme, la porosité du lit, la masse volumique du lit conditionnant sa hauteur, le rayon moyen d'une particule de GS. Qualitativement, il a notamment été remarqué que la masse volumique du lit a une influence significative sur la courbe de percée. Pour mener à bien une telle analyse, il peut être pertinent de faire varier directement les 4 macro-paramètres (τ_1 , τ_2 , τ_3 et b). De plus, des critères et méthodes d'ajustement doivent être mis en place, une approche visuelle purement qualitative n'étant pas suffisante. Il est alors nécessaire de définir clairement les besoins. Dans cette étude par exemple, il n'est pas forcément indispensable d'avoir une courbe de percée simulée en adéquation totale avec celle réelle (e.g. minimisation des écarts par la méthode des moindres carrés) ; il peut suffire d'avoir une bonne représentation de la percée aux abords du seuil de tolérance.

II.2.2. Validation du modèle

Afin de valider le modèle proposé, deux simulations ont été lancées pour des hauteurs de lit de 1,3 cm et 5,4 cm, correspondant respectivement à des masses de GS de 5 g et 20 g, pour lesquelles les courbes de percée expérimentales ont été mesurées. Les autres paramètres du modèle sont maintenus constants. Les valeurs utilisées sont $q_{\max} = 315 \text{ g/kg}$, $b = 6 \text{ m}^3/\text{g}$ et $k_g = 0,020 \text{ m/s}$. La Figure 77 compare les résultats numériques et expérimentaux : une bonne adéquation est constatée. La hauteur de lit ne semble donc pas avoir d'influence sur le coefficient k_g . En effet, la hauteur de lit ne change pas les conditions de transfert. Le décalage observé pour 20 g s'explique probablement par le fait que la capacité d'adsorption à l'équilibre est de l'ordre de $250 \text{ mg}_{\text{D4}}/\text{g}_{\text{GS}}$ pour cette expérience, alors qu'elle est de l'ordre de $220 \text{ mg}_{\text{D4}}/\text{g}_{\text{GS}}$ pour des masses de 5 et 10 g. Les paramètres de l'isotherme ont été calés pour qu'à la concentration d'équilibre $30 \text{ ppmv}_{\text{D4}}$ corresponde une capacité d'adsorption de $220 \text{ mg}_{\text{D4}}/\text{g}_{\text{GS}}$. Il s'avèrerait peut-être plus judicieux de caler le modèle sur une hauteur de lit plus grande (incertitude relative plus faible).

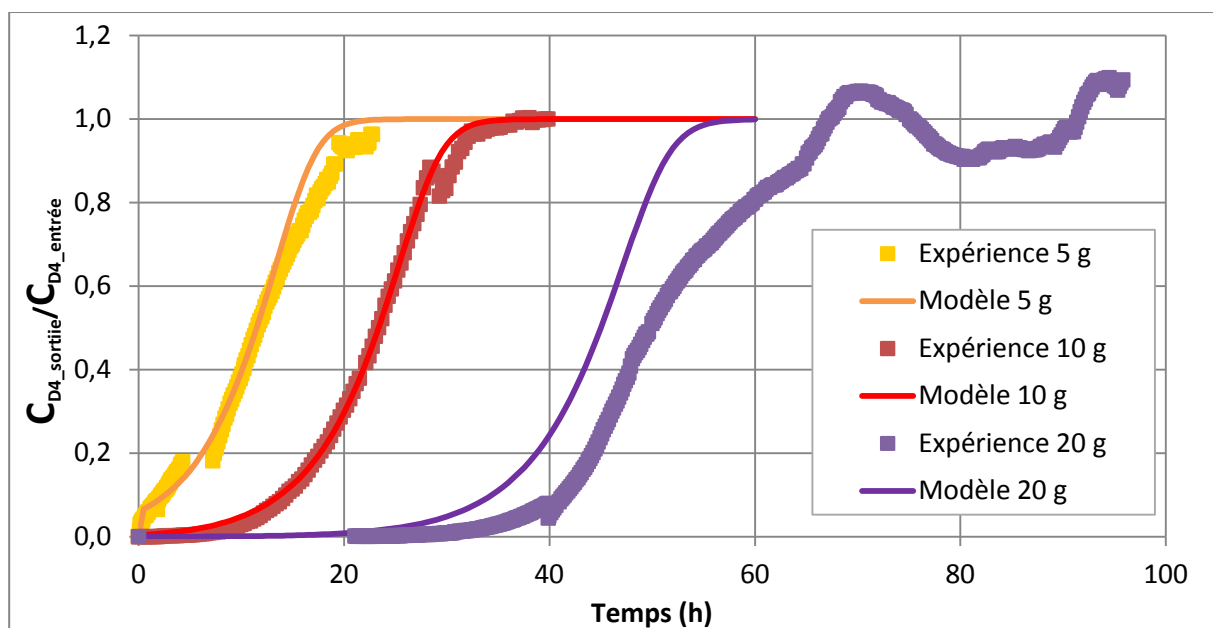


Figure 77 : Comparaison des courbes de percée expérimentales et simulées pour différentes masses de GS ($q_{\max} = 315 \text{ g/kg}$, $b = 6 \text{ m}^3/\text{g}$, $k_g = 0,020 \text{ m/s}$)

Il peut être remarqué que dans les expériences qui ont été modélisées ici, la hauteur de lit (1,3 à 5,3 cm) est du même ordre de grandeur que le diamètre de la colonne (2,5 cm). Dans ces conditions, un écoulement en cuve agitée (au lieu d'un écoulement piston) aurait pu également être considéré. Une détermination de la distribution des temps de séjour aurait permis de juger de ce point.

Le travail n'est pas suffisant dans une optique de « prédiction » des courbes de percée pour un dimensionnement industriel. En effet, le coefficient k_g a été ajusté à la main pour une configuration de référence et semble valable quelle que soit la hauteur de lit. Cependant, la modification d'autres paramètres tels que la vitesse du gaz aura un impact sur la valeur de k_g . Dans l'idéal, il faudrait, à partir d'une étude paramétrique expérimentale (influence de la vitesse du gaz, du diamètre des particules d'adsorbant, de la matrice ...), définir k_g comme une fonction de nombres adimensionnels de type Reynolds, Schmidt, Péclet ($k_g = \alpha Re^a Sc^b Pe^c \dots$). Ainsi, le modèle serait parfaitement défini quelles que soient les conditions, sans devoir systématiquement ajuster manuellement k_g à partir d'expérimentations pilotes parfois coûteuses.

III. Conclusions

Ce travail de thèse est principalement à caractère expérimental. Une ébauche de modélisation a été présentée dans ce chapitre. Une telle approche est un moyen de déterminer des paramètres difficilement voire non accessibles expérimentalement et de comprendre des phénomènes complexes (paramètres d'influence et d'importance notamment) en proposant une approximation réaliste. *In fine*, l'idée est de reproduire les comportements principaux de l'original en simplifiant le système d'étude.

L'objectif sous-jacent est d'évaluer la faisabilité d'un outil de dimensionnement basé sur des simulations en fonction des données spécifiques au site étudié (Figure 78). Loin de l'atteindre et sans prétention, l'étude menée a permis de souligner l'importance du travail expérimental, notamment pour obtenir les données d'entrée nécessaires, estimer proprement ces grandeurs et valider la pertinence du modèle proposé.

En particulier, l'isotherme a été identifiée comme un point clef pour une modélisation correcte des phénomènes d'adsorption. Ainsi, il est indispensable de mettre au point un protocole de mesure irréprochable. Des mises en garde et recommandations spécifiques au composé D4 ont été formulées en ce sens au cours du chapitre.

Finalement, la modélisation a permis de dégager un ordre de grandeur du coefficient de transfert de masse global, même si la synergie des difficultés analytiques à basses concentrations et des propriétés complexes d'adsorption du D4 rendent les simulations délicates.

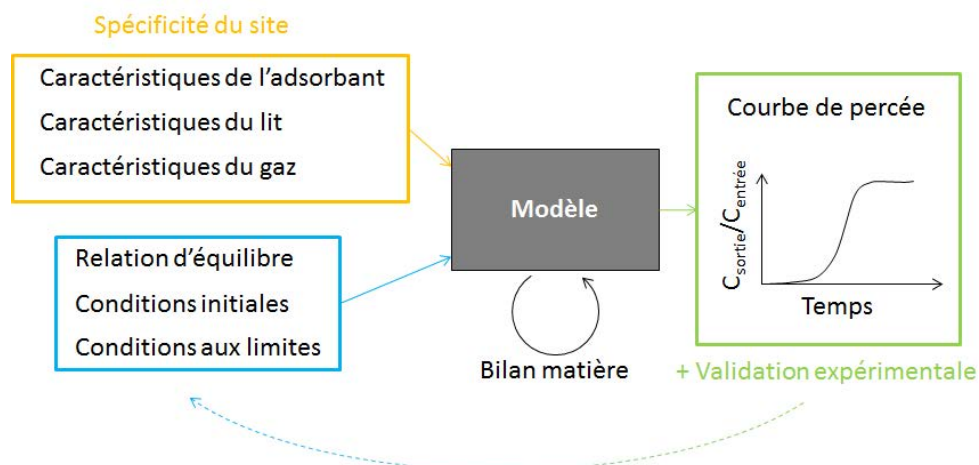


Figure 78 : Représentation schématique du modèle

Chapitre 6 : Vers un dimensionnement pilote et industriel

| | | |
|--------|--|-----|
| I. | Essais d'adsorption sur biogaz réel d'ISDND | 201 |
| I.1. | Dispositif expérimental | 202 |
| I.2. | Zéolithe..... | 203 |
| I.3. | Charbon actif imprégné..... | 204 |
| I.4. | Synthèse et préconisations | 207 |
| II. | Conception d'un pilote de traitement en vue d'une démonstration sur site | 207 |
| III. | Dimensionnement industriel..... | 210 |
| III.1. | Définition de la filière de traitement..... | 210 |
| III.2. | Exemple de dimensionnement..... | 212 |
| III.3. | Analyse économique et environnementale | 214 |
| IV. | Conclusion | 218 |

Ce chapitre plus appliqué cherche à mettre en œuvre un dispositif de traitement du biogaz en conditions réelles sur un site industriel. Une approche à trois niveaux est proposée : d'abord des essais préliminaires sur biogaz réel, puis la conception d'un pilote, et enfin la proposition de « règles » de dimensionnement à l'échelle industrielle. Les aspects technico-économiques et environnementaux pour un développement industriel sont également abordés.

I. Essais d'adsorption sur biogaz réel d'ISDND

Des essais terrain ont été réalisés sur un biogaz réel d'Installation de Stockage des Déchets Dangereux (ISDND) afin d'observer **l'impact de la matrice** beaucoup plus complexe sur les performances épuratoires.

Le biogaz, issu de la dégradation biologique de déchets industriels banals, est aspiré depuis les puits installés dans les différentes alvéoles de l'ISDND vers la plateforme de valorisation, où il est séché (par refroidissement) et surpressé avant d'être dirigé vers l'unité d'épuration du site. Environ 2000 m³/h de biogaz sont captés. 600 m³/h sont valorisés dans un moteur à combustion interne installé sur la plateforme de valorisation produisant 8000 MWh_e/an (de l'ordre de 1 MW_e). Environ 600 m³/h sont utilisés pour produire de la chaleur pour les évaporateurs du traitement des lixiviats. Le reste est brûlé en torchère. Le traitement du biogaz avant valorisation en moteur est réalisé par adsorption dans deux silos. Le premier, rempli de charbons actifs imprégnés (CAI), permet l'élimination d'H₂S ; le second, contenant un mélange de houille et de CAI ou du CA uniquement, assure l'abattement des COV (COVSi en particulier).

Le **biogaz brut (avant épuration), directement issu du surpresseur** de la plateforme de valorisation de l'ISDND, a été utilisé pour les essais. **Il ne s'agit donc pas de conditions représentatives d'un traitement d'affinage.** En particulier, la concentration en H₂S était très élevée sur le site (≈ 4000 ppmv).

Au cours de ces essais, l'attention s'est portée sur l'élimination d'H₂S uniquement. En effet, H₂S est le composé le plus critique pour l'application SOFC car sa teneur dans le biogaz est généralement élevée et le seuil de tolérance est de 1 ppmv seulement. La teneur en silicium (Si) total dans le biogaz était de l'ordre de 30 mg_{Si}/Nm³. En supposant que tout le Si soit sous forme de D4 (ce qui n'est pas vrai), cela correspondrait à une teneur de l'ordre de 80 mg_{D4}/Nm³, soit environ 6 ppmv, donc bien en-dessous du seuil critique de 15 ppmv.

I.1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est semblable à celui utilisé au laboratoire, avec une colonne d'adsorption de 4 cm de diamètre, un lit d'adsorbant de 10 cm et un débit de biogaz de 1 NL/min (Figure 79). Des piquages en amont et aval de la colonne permettent de mesurer la température et d'analyser le biogaz brut et après épuration.

L'analyse du biogaz a été réalisée en utilisant l'appareil **ProCeas®**, de la société ap2e, basé sur la technique de spectroscopie laser OF-CEAS (Optical Feedback - Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy) associée à un prélèvement basse pression. Le principe de la CEAS consiste à mesurer l'intensité transmise par une cavité optique de haute finesse. La technique avec rétroaction OF-CEAS consiste à réinjecter dans la source laser une partie du champ constructif de la cavité optique à chaque fois qu'il y a coïncidence entre la fréquence du laser et celle d'un mode de la cavité. Pour plus de détails sur cette technique de mesure par absorption infrarouge, le lecteur pourra se référer notamment à la thèse de Meriam Triki [2008].

L'échantillonnage des gaz se fait à l'aide d'un système de **prélèvement basse pression**. Cette technique est fondée sur l'utilisation de buses soniques qui permettent de conserver un débit constant dans la ligne de prélèvement, sans utiliser de vanne de régulation de débit. Elle permet aussi de maintenir un point de rosée en-dessous de la température ambiante, évitant l'utilisation de lignes chauffées. De plus, le prélèvement basse pression permet d'améliorer la résolution spectrale. Le système à disposition comprend deux buses soniques chauffées entre 70°C et 80°C par un manchon chauffant. Un filtre fritté (2 µm) en inox est mis en place avant chaque buse sonique pour éviter l'entrée de particules se trouvant dans le biogaz.

Une pompe, située en aval du ProCeas®, permet l'aspiration continue des gaz à analyser depuis chaque point de piquage vers l'analyseur, ainsi que leur évacuation après analyse. Le débit est fixé à 3 L/h ; deux ampoules garnies de billes de verre permettent la stabilisation du débit imposé par la pompe.

Le ProCeas® est associé à un **multiplexeur qui permet d'analyser alternativement les deux voies de prélèvement** grâce à un système d'électrovannes. Il est ainsi possible de réaliser des mesures sur le biogaz avant et après le traitement par adsorption étudié.

Le ProCeas® utilisé est équipé d'une cuve avec deux cavités optiques, chacune associée à une diode laser : la diode laser 1 est réglée pour analyser les molécules d'H₂S et CO₂, et la diode laser 2 celles de CH₄, O₂ et H₂O. Selon les spécifications techniques pour cette application, les gammes de mesure sont les suivantes : 0 – 100 % pour CH₄, 0 – 50 % pour CO₂, 0 – 10 % pour O₂, 0 – 20 % pour H₂O et 0 – 10000 ppmv pour H₂S.

Ainsi, la quantification des majeurs (CH₄, CO₂, O₂, H₂O) et d'H₂S a été réalisée en continu en amont et aval du système de traitement étudié.

Il est intéressant de noter qu'aucune méthode d'analyse ne permet actuellement le suivi en continu des COVSi.

Deux configurations de traitement ont été testées. La première se compose d'une étape de **déshumidification** à l'aide d'un sécheur (groupe froid) dont le point de rosée est fixé à 4°C, **suivie d'un traitement par adsorption sur zéolithe** (sensible à l'humidité). La seconde consiste en un **traitement direct du biogaz brut par adsorption sur CAI** (favorisé en présence d'humidité – Chapitre 3, § IV.6.2). Comme il a été mentionné précédemment, le biogaz brut alimentant le système d'épuration a néanmoins été séché préalablement sur site.

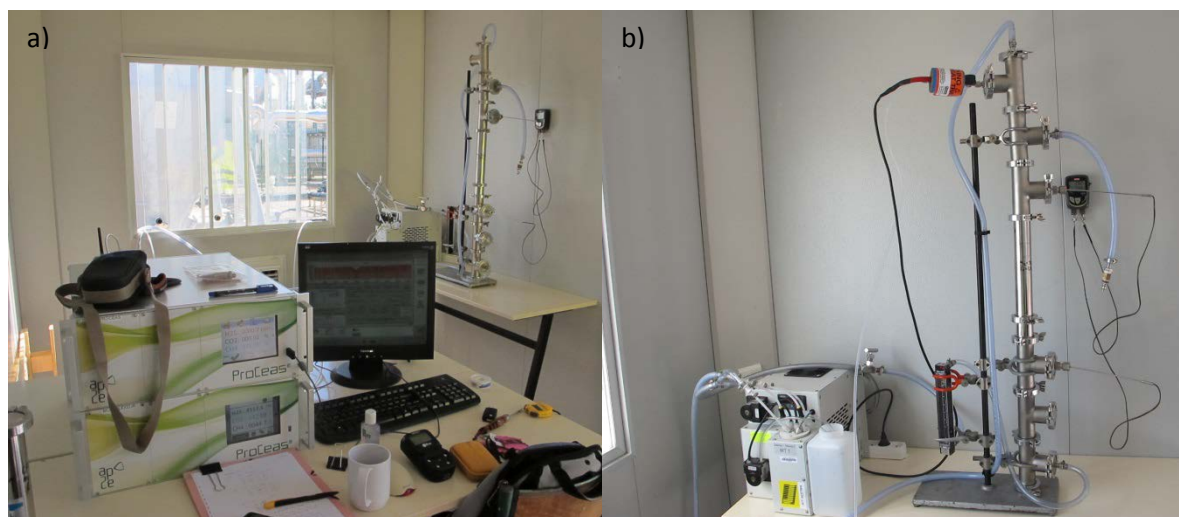


Figure 79 : Photographie du dispositif expérimental de traitement du biogaz installé sur une ISDND : a) le dispositif d'analyse, b) le système de traitement avec le déshumidificateur et la colonne d'adsorption

I.2. Zéolithe

L'essai a été réalisé fin septembre 2013. La composition moyenne du biogaz brut (avant le groupe froid) sur la durée de l'essai est (% volumiques) : 42,7 % CH₄, 41,5 % CO₂, 2,0 % O₂, 1,3 % H₂O et 4060 ppmv d'H₂S. Toutefois, les concentrations dans le biogaz brut sont variables au cours du temps. En particulier, une fluctuation journalière est constatée en fonction de la température ambiante, notamment pour H₂S (Figure 80). La teneur en eau dans le biogaz brut correspond à un point de rosée de l'ordre de 11°C. Elle n'a pas été mesurée après le groupe froid.

La première observation est la **rétenion totale du CO₂ par la zéolithe pendant les dix premières minutes de l'essai, ce qui correspond à environ 90 mg_{CO2}/g_z adsorbés**. L'adsorption de CO₂ sur des zéolithes cationiques peut être accompagnée de la formation de carbonates (carbonatation), qui peut réduire l'accessibilité du gaz à une grande partie de la porosité zéolithique et donc contribuer à limiter l'adsorption [Mve Mfoumou, 2012]. La rétenion du CO₂, *a priori* non pénalisante pour la valorisation énergétique, pourrait toutefois être préjudiciable pour la stabilité du système reformeur + SOFC, sensible aux variations de la composition d'alimentation.

L'écart de température entre l'entrée et la sortie de la colonne d'adsorption n'est pas significatif pendant la phase d'adsorption à cause de l'inertie thermique du dispositif (masse métallique de la colonne et de l'adsorbant à chauffer). En revanche, le déplacement du front d'adsorption exothermique depuis la base jusqu'en haut du lit est ressenti localement en plaçant la main autour de la colonne.

La Figure 80 présente la courbe de percée d'H₂S en sortie de traitement, ainsi que la variation de la concentration en H₂S dans le biogaz brut par rapport à la concentration moyenne en entrée. **Avec seulement 90 g de zéolithe (10 cm de lit), l'élimination d'H₂S est totale pendant une vingtaine d'heures** : C_{H2S_sortie} = 1 ppmv après 21 h. La percée est ensuite relativement rapide : C_{H2S_sortie}/C_{H2S_entrée} = 0,01 (soit environ C_{H2S_sortie} = 40 ppmv) après 27 h et C_{H2S_sortie}/C_{H2S_entrée} = 0,5 (soit environ C_{H2S_sortie} = 2000 ppmv) au bout de 39 h.

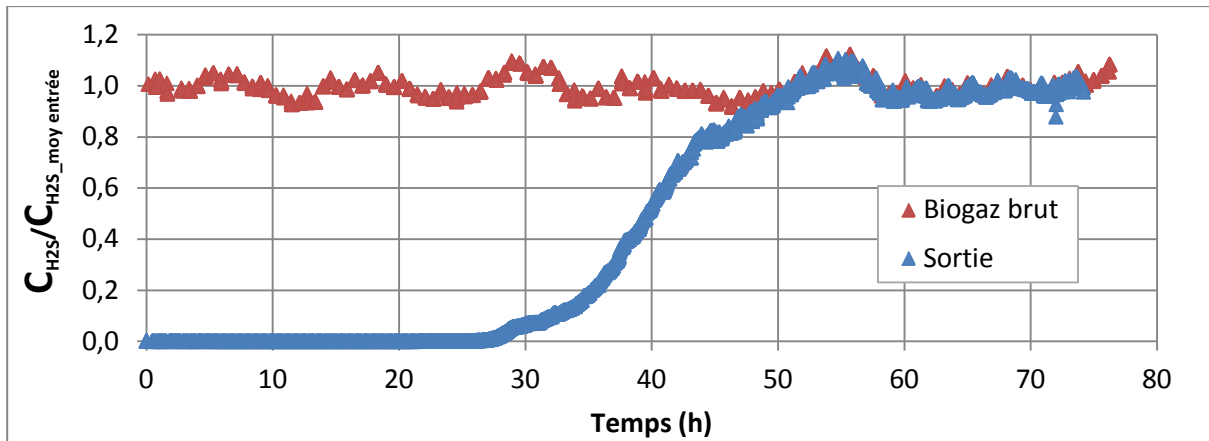


Figure 80 : Courbe de percée d'H₂S lors du traitement du biogaz brut par déshumidification puis adsorption sur zéolithe – Comparaison avec la concentration instantanée en H₂S du biogaz brut rapportée à la moyenne

La capacité d'adsorption à saturation est de 165 mg_{H₂S}/g_z, alors qu'elle est déjà de 150 mg_{H₂S}/g_z à $C_{H_2S_sortie}/C_{H_2S_entrée} = 0,5$, ce qui montre également la saturation relativement rapide de l'adsorbant. Notons qu'**au seuil de tolérance $C_{H_2S_sortie} = 1$ ppmv, la quantité d'H₂S adsorbée est de 88 mg_{H₂S}/g_z**. Ces résultats sont plutôt encourageants par rapport aux essais réalisés au laboratoire, mais ne peuvent pas directement être comparés à cause de la modification simultanée de nombreux paramètres (masse d'adsorbant, hauteur de lit, concentration en H₂S, diamètre de la colonne, débit de gaz).

En fin d'expérience (menée durant plus de 3 jours en continu), la prise de masse de la zéolithe déterminée par pesée est de 326 mg/g_z. Les quantités d'H₂S et de CO₂ adsorbées ne s'élevant qu'à 165 mg_{H₂S}/g_z et 90 mg_{CO₂}/g_z respectivement, ceci prouve que **d'autres composés du biogaz ont également été retenus par la zéolithe** (COV, traces d'eau, ...).

L'eau est complètement retenue en début d'expérience. Après une quarantaine d'heures, de l'eau est analysée dans le gaz épuré en sortie de colonne, ce qui indique que l'humidité en sortie du sécheur est non nulle (ce qui est normal puisque le point de rosée est de 4°C) et que la zéolithe se sature progressivement en eau jusqu'à ce que le front perce. Comme mentionné précédemment, l'humidité du gaz en sortie du sécheur n'a pas été suivie afin de contrôler **l'efficacité du sécheur qui est essentielle pour une bonne performance de la zéolithe**. Cependant, dans le gaz épuré, la teneur en eau semble se stabiliser vers 0,2 % en volume pendant la nuit et 0,5 % en volume pendant la journée et est probablement représentative de la teneur en sortie de sécheur.

Cette expérience montre également que le **méthane, contenu énergétique du biogaz, n'est pas retenu** par la zéolithe, ce qui est bon signe. Ceci s'explique peut-être par le faible moment quadrupolaire (Θ) du CH₄ par rapport à d'autres molécules (Θ CO₂ > Θ N₂ > Θ CH₄). En effet, les molécules possédant un grand moment quadrupolaire sont susceptibles d'interagir fortement en fonction du gradient du champ électrique induit dans les zéolithes cationiques [Mve Mfoumou, 2012]. Selon ce seul critère, l'adsorption du CH₄ serait inférieure à celle de l'azote (évaluée à environ 10 mg_{N₂}/g_z au laboratoire – cf. Chapitre 3, § II.2) et du CO₂ (estimée à environ 90 mg_{CO₂}/g_z dans cette expérience).

I.3. Charbon actif imprégné

Deux essais de longue durée (d'une dizaine de jours) ont été entrepris respectivement fin septembre-début octobre et mi-novembre 2013. Toutefois l'exploitation des résultats n'est possible que sur 7 jours à cause d'interruptions d'alimentation en biogaz rencontrées au niveau de la plateforme de valorisation énergétique du biogaz du site (arrêts moteur et remplacement des silos d'adsorbant de la filière de traitement notamment).

La composition moyenne du biogaz brut sur la durée de chacun des essais est (% volumiques) : 42,5 % CH₄, 41,1 % CO₂, 2,2 % O₂, 1,3 % H₂O et 4020 ppmv d'H₂S pour l'essai n°1 et 43,9 % CH₄, 40,8 % CO₂, 2,9 % O₂, 0,4 % H₂O et 4100 ppmv d'H₂S pour l'essai n°2. Même si les concentrations dans le biogaz brut sont variables au cours du temps, la composition moyenne du biogaz est comparable entre les deux essais. La teneur en eau plus faible lors du deuxième essai peut être expliquée par la température extérieure plus basse, induisant une meilleure efficacité du sécheur du site. Rappelons qu'aucun groupe froid supplémentaire n'a été utilisé lors des essais menés avec le CAI.

Contrairement à l'essai réalisé avec la zéolithe, **aucune adsorption de CO₂ n'est observée** en début d'expérience avec le CAI. **Il ne retient pas non plus le CH₄ et l'eau** contenus dans le biogaz brut.

Les profils de température entrée/sortie de colonne ne laissent pas percevoir l'exothermicité de l'adsorption, mais seulement les fluctuations jour/nuit, voire éventuellement les incidents de la plateforme de valorisation.

Avec seulement 70 g de CAI (10 cm de lit), l'élimination totale d'H₂S est garantie pendant une cinquantaine d'heures (Figure 81) : C_{H₂S_sortie} = 1 ppmv après 81 h et 53 h respectivement pour chacun des essais. La reproductibilité des essais sur site est *a fortiori* moins bonne qu'au laboratoire à cause de la complexité et variabilité des paramètres (température, concentration, ...) non maîtrisables, et des niveaux de pureté requis par rapport aux teneurs dans le biogaz brut. Notons que lors de l'essai n°2, la concentration moyenne d'H₂S était légèrement supérieure à celle de l'essai n°1 et la teneur en eau inférieure. Ces différences peuvent peut-être expliquer en partie les écarts constatés. En particulier, la teneur en eau plus élevée lors du premier essai pourrait expliquer le meilleur résultat. La percée est relativement lente : après 175 h (7,3 jours), C_{H₂S_sortie}/C_{H₂S_entrée} vaut seulement 0,32 et 0,37 respectivement pour chacun des essais.

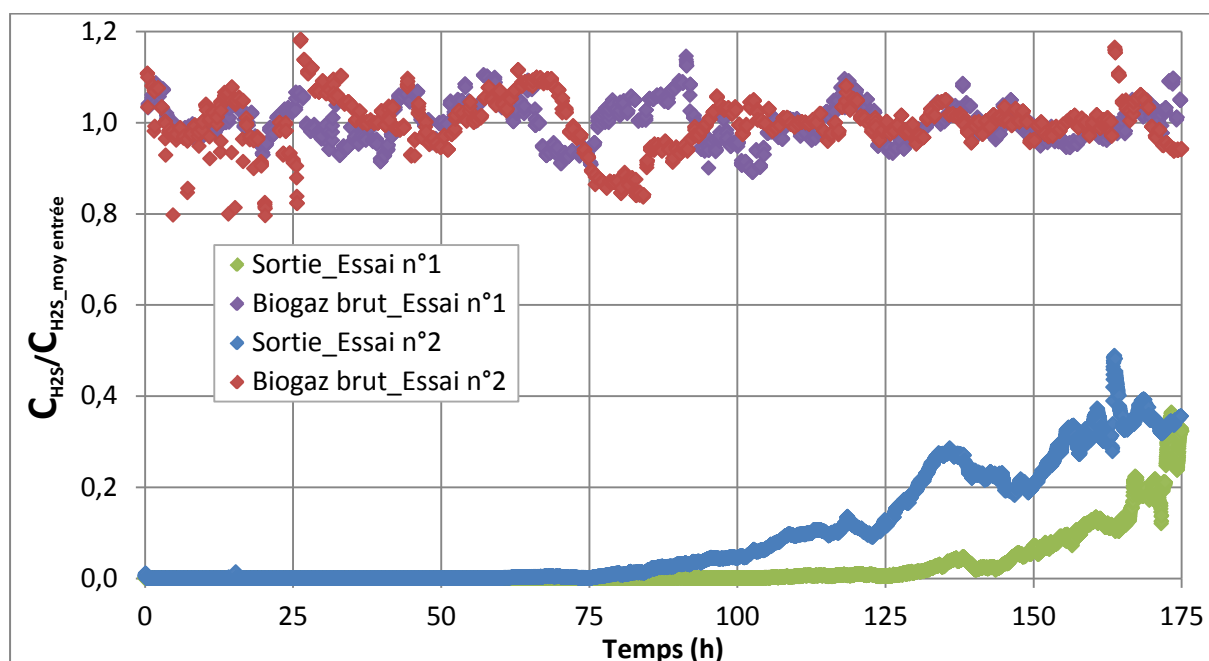


Figure 81 : Courbes de percée d'H₂S lors du traitement du biogaz brut par adsorption sur CAI – Comparaison avec la concentration instantanée en H₂S du biogaz brut rapportée à la moyenne

Une remarque peut être faite sur l'utilisation du ProCeas®. Une dispersion des mesures en sortie de colonne est observée, par exemple avant la percée d'H₂S (Figure 82). Elle est due à l'utilisation du multiplexeur pour analyser en alternance le biogaz brut et le gaz traité en sortie de colonne. Lors du changement de voie, la valeur mesurée n'est représentative d'aucun des deux gaz mais d'un mélange des deux dans la tuyauterie (Figure 83). Pour limiter ce phénomène, il est possible de réduire la

fréquence de permutation d'une voie à l'autre (ici, analyse du biogaz brut pendant 5 min, puis du biogaz épuré pendant 30 min).

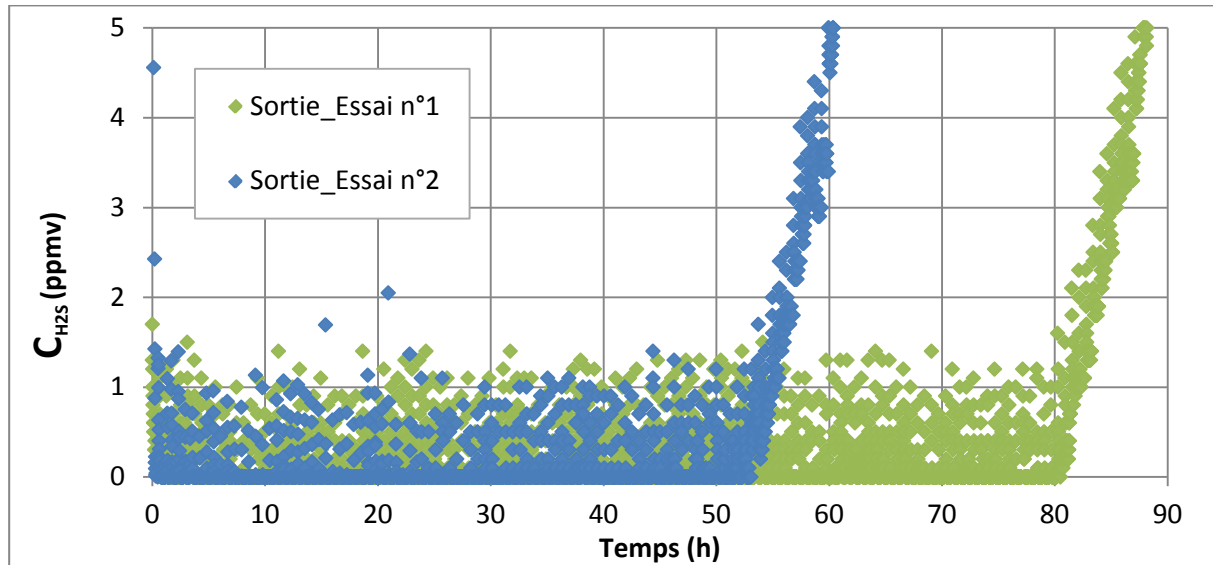


Figure 82 : Dispersion des mesures de concentration en H₂S du biogaz épuré par adsorption sur CAI – Zoom avant la percée

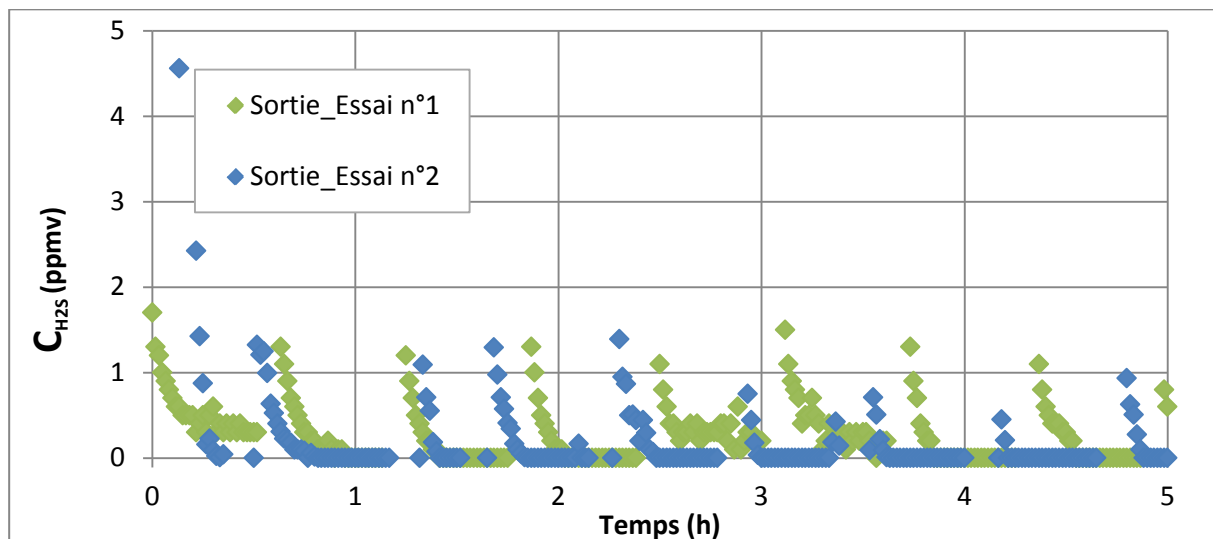


Figure 83 : Mesures de concentration en H₂S du biogaz épuré par adsorption sur CAI – Zoom avant la percée mettant en évidence l'inertie de mesure de l'analyseur

Finalement, la quantité d'H₂S adsorbée au seuil $C_{H_2S_sortie} = 1 \text{ ppmv}$ est d'environ **445 mg_{H2S}/g_{CAI}** et **268 mg_{H2S}/g_{CAI}** respectivement pour chacun des essais. La masse d'H₂S adsorbée comparée dans les deux cas à 175 h (avant les problèmes liés à l'exploitation du site survenus après la percée) est d'environ 910 et 835 mg_{H2S}/g_{CAI} respectivement. L'écart entre ces deux valeurs est inférieur à 10 %. Les résultats obtenus sont impressionnants : sans atteindre la saturation, le CAI a déjà pratiquement adsorbé sa propre masse en H₂S. Même si les conditions ne sont pas comparables à celles du laboratoire, les quantités adsorbées paraissent nettement supérieures sur site (au laboratoire, le meilleur résultat obtenu (gaz humide, 80 ppmv_{H2S}, 30 g_{CAI}) était de 105 mg_{H2S}/g_{CAI} à $C_{H_2S_sortie} = 1 \text{ ppmv}$ (Tableau 32)). La faible vitesse du biogaz à traiter dans la colonne (0,013 m/s), la présence d'oxygène dans le biogaz brut et la hauteur du lit d'adsorbant supérieure à celle utilisée au laboratoire contribuent certainement à expliquer ces performances. De même, la concentration bien plus élevée est susceptible d'améliorer la capacité d'adsorption d'H₂S (à saturation) du matériau. Précisons que dans ces conditions expérimentales, le temps de contact adsorbant/adsorbant (7,5 s) est dans la

gamme préconisée par le fournisseur du CAI (2-10 s) pour un traitement de biogaz. Le fournisseur indique également que, pour atteindre un taux de charge maximum, le flux gazeux doit contenir de manière homogène de l'oxygène dans un rapport stœchiométrique minimum de 1,8 par rapport à H_2S , ce qui est ici respecté.

Notons cependant que les résultats terrain peuvent également être affectés par la mesure du débit réalisée avec un rotamètre, qui est probablement moins précise que celle effectuée avec des débitmètres massiques au laboratoire.

La prise de masse du CAI déterminée par pesée en fin des deux essais (815 et 737 mg/g_{CAI} respectivement) est inférieure à la quantité d' H_2S adsorbée (alors que l'adsorbant a potentiellement retenu d'autres composés traces en plus d' H_2S). Ceci corrobore les observations faites au laboratoire (perte de masse après adsorption d' H_2S par le CAI – cf. Chapitre 3, § II.1) et confirme que la méthode de pesée n'est pas adaptée dans ce cas.

I.4. Synthèse et préconisations

Finale^{ment}, **quel que soit le matériau choisi (zéolithe ou CAI), il est possible de garantir une concentration en H_2S sous le seuil de tolérance $C_{H_2S_sortie} = 1$ ppmv pendant plusieurs dizaines d'heures avec seulement un lit d'adsorbant de 10 cm (moins de 100 g d'adsorbant)** pour un débit de 1 NL/min de biogaz à 4000 ppmv _{H_2S} environ. Les conditions des essais terrain réalisés étant extrêmes en termes de concentration, une configuration similaire en traitement d'affinage après désulfuration préalable du biogaz promet des durées d'efficacité beaucoup plus longues. Il est ensuite nécessaire d'ajuster la quantité d'adsorbant en fonction des performances souhaitées (durée de traitement notamment). Dans tous les cas, **l'ajout d'une colonne tampon en sécurité est conseillé en cas d'à-coups de concentrations**. Avant tout dimensionnement d'installation, **il est indispensable de connaître les caractéristiques du biogaz à traiter, ses plages de variations**, et si possible d'entreprendre des essais pilotes préalables.

Les **pertes en méthane semblent minimales** lors du traitement, ce qui est important du point de vue du bilan énergétique. En revanche, **la zéolithe retient le CO_2** en début de traitement (mais sur une courte période par rapport à la durée de l'essai) alors que la capacité d'adsorption du CO_2 par le CAI semble nulle. De plus, il est important de rester **vigilant quant à l'efficacité de l'étape de déshumidification lors de l'utilisation de zéolithe**.

Concernant l'analyse des gaz, il est délicat d'avoir une mesure à la fois précise et en continu sur le terrain. Pour l'application visée, il est nécessaire d'avoir une précision au ppmv sur les mesures, ce qui est difficile. Etant donné le seuil de tolérance très faible pour H_2S ($C_{H_2S_sortie} = 1$ ppmv) par rapport aux concentrations brutes, les limites des analyseurs (même très performants) notamment en termes d'inertie et de précision de quantification sont mises à l'épreuve. L'utilisation d'un analyseur laser est recommandée. Rappelons qu'aucune méthode standard n'existe pour le suivi en continu des COVSi.

II. Conception d'un pilote de traitement en vue d'une démonstration sur site

Dans le cahier des charges initial du projet, un pilote comprenant 3 étapes (traitement du biogaz, reformage et valorisation en SOFC) devait être construit et expérimenté sur le site de la station d'épuration Aqualyon de la Feyssine à Villeurbanne. Des contraintes administratives ont ensuite conduit l'équipe projet à devoir séparer la partie traitement du biogaz (essais sur biogaz réel décrits au § I) du couplage reformeur/SOFC (réalisé au CEA à Grenoble avec du biogaz synthétique). Le démonstrateur « épuration » a toutefois été dimensionné, réalisé et installé sur site.

Sur le site AquaLyon, une étape de désulfuration par adsorption sur des hydroxydes de fer avec régénération en continu par insufflation d'oxygène permet un premier abattement d'H₂S. Le pilote était donc dédié au traitement d'affinage seulement.

Les résultats à l'échelle du laboratoire suggèrent qu'une **combinaison de plusieurs adsorbants** est nécessaire pour épurer correctement les trois familles de composés ciblées (soufrés, siliciés et chlorés) et ne pas dépasser les seuils de tolérance. Ainsi, pour le traitement d'affinage, **une association de gel de silice dans une première colonne suivi de zéolithe dans une seconde** a d'abord été envisagée¹. Deux couches séparées sont privilégiées afin de pouvoir évaluer l'impact de chaque adsorbant sur l'épuration du gaz. Le GS présentant une indifférence totale pour H₂S, il est placé en tête afin d'éliminer la majorité des COVSi qui n'entreront alors pas en compétition avec H₂S dans la colonne de Z. Les chlorés étant également bien retenus par Z (et de façon médiocre par le GS (Figure 25)), ils seront épurés en même temps qu'H₂S, *a priori* sans compétition (cf. Chapitre 3, § IV.5.2). Les composés chlorés étant globalement peu présents dans les biogaz de STEP (Tableau 7), un traitement spécifique ne paraît généralement pas nécessaire. Les performances des adsorbants retenus étant significativement dégradées en présence d'humidité, **le biogaz est préalablement déshumidifié par effet Peltier** (point de rosée fixé à 4°C) en amont du traitement par adsorption. De plus, le GS, reconnu pour ses propriétés dessicantes, permet également de retenir les traces d'eau restantes après refroidissement du biogaz. Ainsi, les phénomènes de compétition avec les polluants sur la zéolithe hydrophile sont restreints. Les quantités de chaque adsorbant devaient être ajustées en fonction des essais préliminaires sur le terrain avant couplage avec le système reformeur + SOFC. En effet, la matrice gazeuse étant plus complexe que celle étudiée au laboratoire, il est indispensable **de valider la robustesse du traitement sur le biogaz d'intérêt** afin de satisfaire les seuils d'impuretés imposés.

Le schéma de l'unité de traitement telle qu'installée sur site est proposé sur la Figure 84. Elle est composée de :

- Une alimentation de biogaz préalablement désulfuré sur le site.
- Une électrovanne d'alimentation reliée à un automate de commande.
- Un sécheur à effet Peltier pour refroidir le gaz à un point de rosée de 4°C et ainsi le déshumidifier. Les condensats sont évacués *via* une pompe péristaltique.
- Un débitmètre pour contrôler le débit sortant du sécheur.
- Un surpresseur fonctionnant en discontinu de sorte à maintenir une pression dans le réservoir de stockage entre 3 et 4 bar. En effet, la pression du gaz doit être suffisante pour vaincre les pertes de charge dans le circuit aval (estimées à environ 2 bar) en assurant un bon fonctionnement des régulateurs de débit massique (du reformeur notamment).
- Un té muni d'une électrovanne permettant la mise à pression atmosphérique du refoulement du surpresseur lors des phases de démarrage (démarrage en contre-pression impossible).
- Un clapet anti-retour pour éviter le refoulement du réservoir pressurisé vers le surpresseur lors de la mise à pression atmosphérique.
- Un réservoir en inox de 10 L pour assurer le stockage du biogaz sous une pression de 3 à 4 bar et ainsi éviter des à-coups dans l'alimentation du reformeur.
- Un capteur de pression permettant de commander *via* l'automate la mise en route et l'arrêt du surpresseur.
- Un détendeur pour régler une pression d'alimentation adaptée pour vaincre les pertes de charges de l'ensemble du circuit (épuration + reformeur + SOFC).
- Une vanne pour isoler le réservoir en cas d'incident.

¹ Lors du dimensionnement de ce pilote, les essais au laboratoire concernant l'épuration d'H₂S en présence d'humidité n'avaient pas encore été réalisés, et les essais terrain présentés au § I non plus ; ainsi, le choix de Z, moins développé dans les filières de traitement du biogaz, avait été privilégié.

II Conception d'un pilote de traitement en vue d'une démonstration sur site

- Deux colonnes d'adsorption (diamètre 4 cm et hauteur 2×25 cm, avec possibilité d'utiliser une hauteur de 2×50 cm si besoin) en série, chacune remplie d'une couche de gel de silice et d'une de zéolithe. La seconde colonne est un **tampon de sécurité** pour les technologies situées en aval en cas de percée de la première. Une vanne by-pass entre les deux peut permettre de court-circuiter la première colonne pour un éventuel remplacement des adsorbants sans arrêter le traitement. Les masses d'adsorbants devaient être de l'ordre d'une centaine de grammes pour les essais préliminaires et ensuite ajustées en fonction des résultats obtenus sur site en conditions réelles, en prenant des coefficients de sécurité pour la démonstration afin de ne pas risquer d'endommager le matériel coûteux. La durée prévue de la démonstration était d'environ 200 h.
- Une électrovanne by-pass permettant soit d'envoyer le biogaz épuré à l'évent, soit d'alimenter le reformeur à un débit de l'ordre de 4 à 8 NL/min lors de son fonctionnement¹.
- Un automate centralisant les retours du capteur de pression, des alarmes et pilotant en conséquence les organes de l'unité : électrovannes, sécheur et surpresseur. Il donne également un signal « en fonctionnement » destiné au reformeur.
- Divers appareils d'analyse étaient prévus : capteurs de température, d'humidité, analyseurs de gaz (un multi-gaz de terrain et un analyseur électrochimique² calibré pour des teneurs d' H_2S inférieures à 10 ppmv). Des prélèvements ponctuels en sac Tedlar® pour une analyse des COVSi par un laboratoire spécialisé étaient également envisagés.

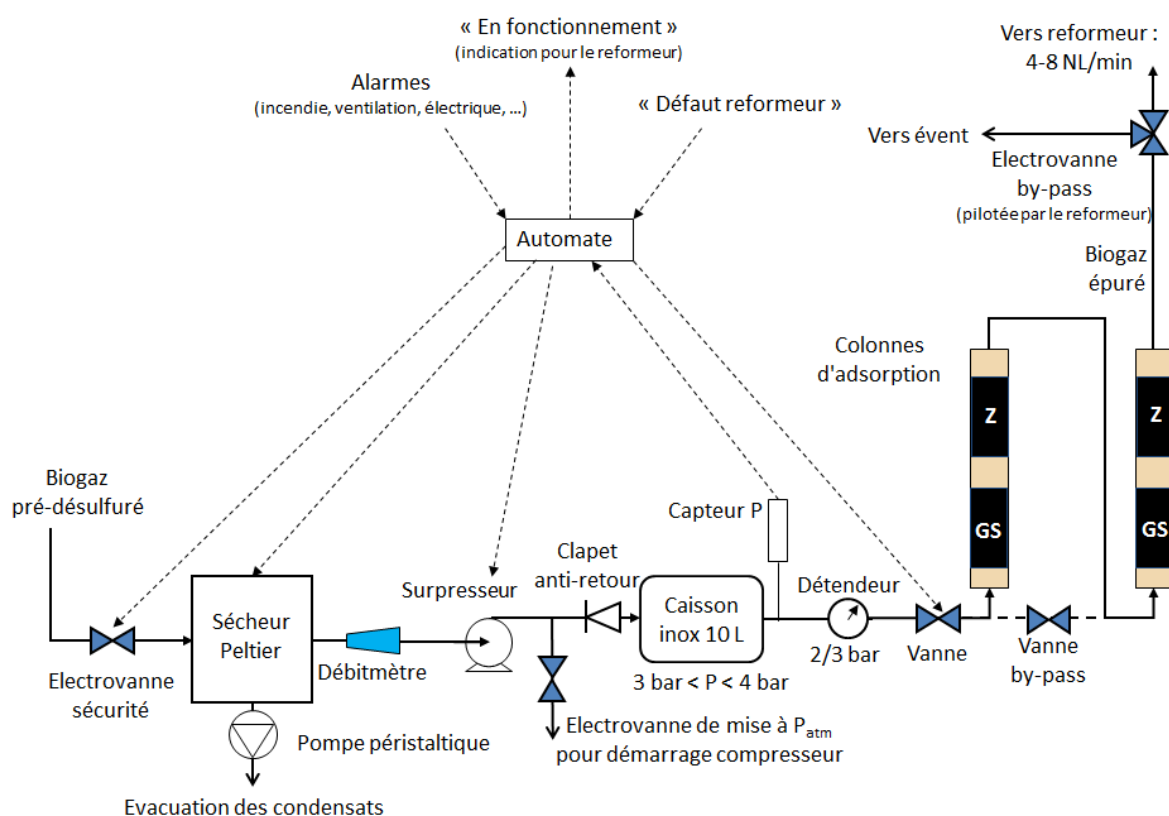


Figure 84 : Schéma de l'unité de traitement pilote

Ce pilote a été installé sur site mais n'a finalement pas pu être utilisé. Sa conception n'a donc pas pu évoluer en fonction des essais qui auraient certainement conduit à le modifier.

¹ Un débit de 4 NL/min est suffisant si le reformeur est maintenu en température par des coquilles chauffantes électriques ; sinon, un débit maximal de 8 NL/min est nécessaire en cas de post-oxydation (combustion d'une partie du biogaz pour le chauffage).

² Le Proceas® n'était pas disponible pour cette campagne d'essais.

En particulier, d'après les analyses du biogaz pré-désulfuré du site réalisées par le CIRSEE en février et avril 2012, les concentrations en COVSi et composés chlorés sont très faibles et non critiques. Le traitement spécifique des COVSi par GS proposé n'est donc certainement pas justifié pour ce biogaz. Il aurait alors sans doute pu être évité, ce qui, dans le cas d'une application industrielle, permet de limiter les coûts d'investissement et de fonctionnement.

De plus, suite aux performances intéressantes du CAI pour H₂S sur gaz humide mises en évidence lors de l'étude paramétrique menée en parallèle au laboratoire (Chapitre 3, § IV.6.2b) et *a posteriori* sur biogaz brut d'ISDND (§ I), le CAI aurait également été testé. Dans ce cas, le CAI aurait été placé avant l'étape de déshumidification.

Finalement, ces essais préliminaires auraient probablement conduit à utiliser le CAI au lieu de la Z pour le couplage avec le reformeur et la SOFC, sans déshumidification préalable et sans GS. Il est intéressant de noter également que le CAI est moins coûteux que la Z.

De manière générale, **chaque biogaz a une composition spécifique et requiert un traitement adapté d'une part à la qualité du biogaz et d'autre part à la valorisation envisagée**. Cela nécessite alors de concevoir et dimensionner un traitement sur site approprié. En particulier, les phénomènes de compétition doivent être pris en compte.

III. Dimensionnement industriel

Les objectifs de cette partie sont de :

- proposer « des règles » pour le dimensionnement industriel d'une unité d'épuration conçue pour une valorisation en SOFC, en particulier pour le traitement d'affinage d'H₂S,
- donner des indications économiques et environnementales relatives à la filière de valorisation en SOFC envisagée.

III.1. Définition de la filière de traitement

Le biogaz est actuellement majoritairement valorisé dans des moteurs à combustion interne. L'épuration du biogaz est globalement plus contraignante pour une valorisation en SOFC que pour une valorisation moteur. Ainsi, le sécheur, le surpresseur et un traitement « grossier » permettant d'épurer partiellement les composés mineurs du biogaz (H₂S et COVSi principalement) sont communs à la filière moteur et à la filière SOFC et ne sont pas décrits dans ce paragraphe. La filière présentée ici évalue uniquement les traitements additionnels nécessaires.

Cette étude suppose donc qu'un biogaz de composition acceptable en moteur est à disposition. Les spécifications varient d'un motoriste à un autre. Il est admis par la suite qu'un biogaz est acceptable en moteur s'il a la composition suivante :

- [H₂S] < 1000 ppmv = 1520 mg_{H₂S}/Nm³
- [Si] < 25 mg_{Si}/Nm³
- [Cl] < 200 mg_{Cl}/Nm³

Les préconisations des motoristes concernent le plus souvent le silicium total et le chlore total. En supposant que tout le silicium (Si) des COVSi est sous forme de D4, la concentration acceptable en moteur correspond à 66 mg_{D4}/Nm³ de biogaz soit 5 ppmv_{D4}. Le reformeur supporte 15 ppmv de D4 et semble donc plus tolérant que le moteur. Ainsi, un biogaz acceptable en moteur ne devrait pas poser de problème en ce qui concerne les COVSi.

Soulignons qu'un arrêté en date du 24/09/2013 (concernant les installations classées pour la protection de l'environnement) fixe les valeurs limites d'émissions (de SO_x en particulier) devant être respectées par les moteurs alimentés au biogaz. Pour respecter les limites d'émissions de SO_x, la teneur en H₂S doit être de l'ordre de 100 ppmv ou 550 ppmv environ selon le type de moteur. Pour ces raisons réglementaires, la qualité du biogaz pour une valorisation moteur doit donc *a priori* être plus poussée que celle supportée par les moteurs d'après les spécifications techniques. La valeur acceptable en moteur de 1000 ppmv est donc surestimée.

Les logigrammes de la Figure 85 présentent la **démarche à suivre en fonction de la composition du biogaz à traiter**. Deux filières sont décrites ; elles se différencient par le choix de l'adsorbant pour le traitement d'affinage d' H_2S : zéolithe (a) ou charbon actif imprégné (b).

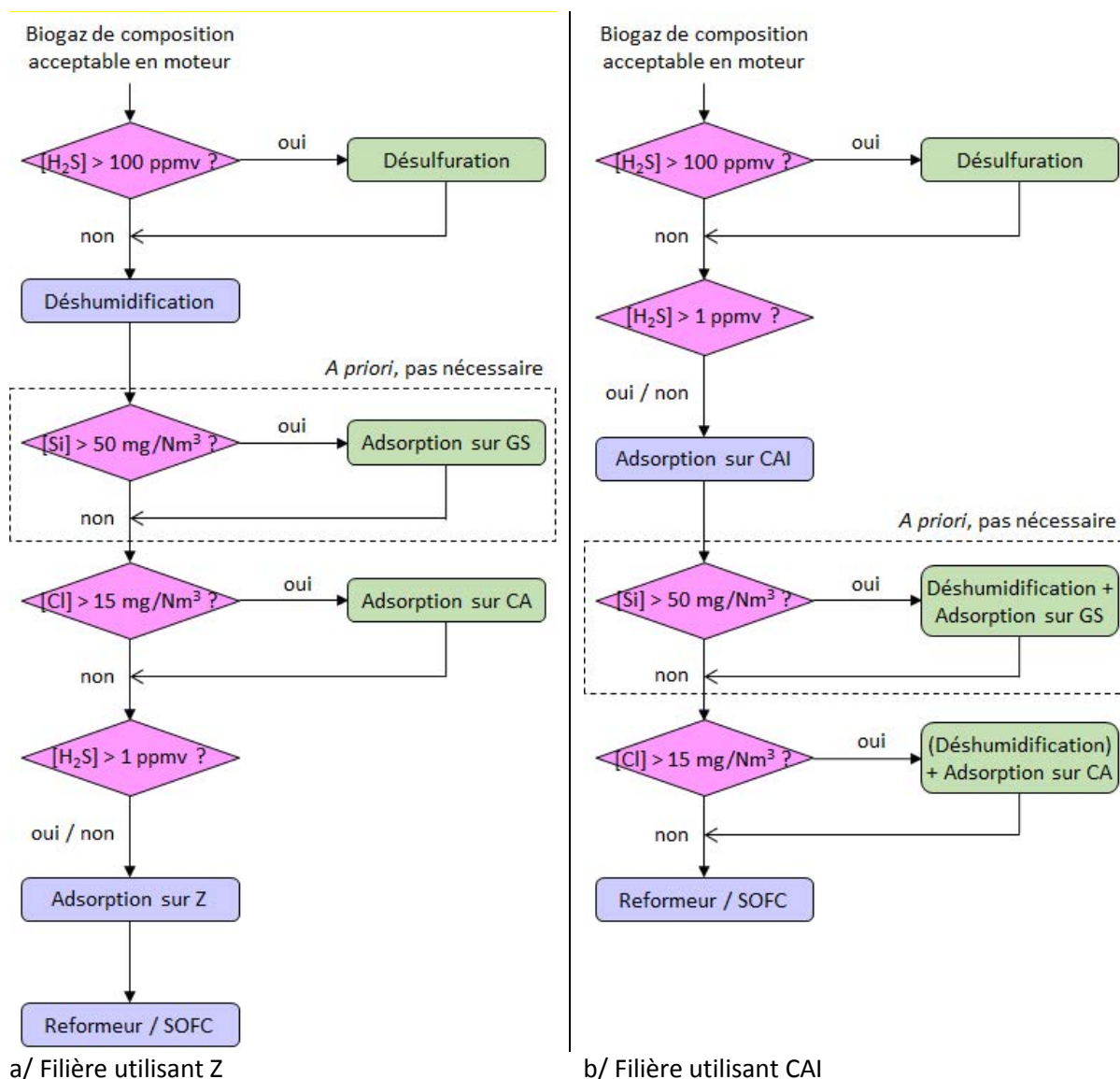


Figure 85 : Logigrammes de la filière envisagée pour le traitement d'un biogaz (de composition acceptable en moteur) avant valorisation en SOFC

Pour rappel, les teneurs acceptables par le reformeur sont de 1 ppmv d' H_2S en présence de composé(s) chloré(s), 5 ppmv de $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ et 15 ppmv de D4. Ces concentrations correspondent à $1,5 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{Nm}^3$, $75 \text{ mg}_{\text{Si}}/\text{Nm}^3$ et $16 \text{ mg}_{\text{Cl}}/\text{Nm}^3$. Pour plus de sécurité, une teneur en Si inférieure à $50 \text{ mg}_{\text{Si}}/\text{Nm}^3$ est souhaitée au cas où la pile SOFC serait moins tolérante que le reformeur sur ce critère. En effet, en présence de 10 ppmv de D5, Haga et al. [2008] ont observé une dégradation irréversible des performances d'une SOFC avec formation de silice (SiO_2) à l'anode. 10 ppmv de D5 correspondent à $63 \text{ mg}_{\text{Si}}/\text{Nm}^3$. Cependant, des teneurs plus faibles n'ont pas été testées.

Si $[\text{H}_2\text{S}] > 100 \text{ ppmv}$, un traitement préliminaire des composés soufrés doit être mis en œuvre. Ce traitement peut par exemple être un procédé de filtration sèche par adsorption réactive sur des hydroxydes de fer comme pratiqué sur la STEP Aqualyon de la Feyssine. D'autres procédés sont possibles, tels que des procédés biologiques ou l'adsorption sur CAI (cf. Chapitre 1, § II.3). Ce traitement doit permettre d'abaisser la teneur en H_2S jusqu'à 100 ppmv ou moins.

Si $[Si] > 50 \text{ mg}_{Si}/\text{Nm}^3$, un traitement par adsorption sur gel de silice paraît nécessaire. Si l'adsorbant choisi pour l'affinage d' H_2S est la Z, l'ordre des différentes étapes est le suivant : déshumidification, puis GS pour l'épuration des COVSi, suivi de Z pour l'épuration d' H_2S . Si l'adsorbant choisi pour l'affinage d' H_2S est le CAI, l'ordre des différentes étapes est le suivant : adsorption sur CAI, suivie d'une étape de déshumidification, puis adsorption sur GS.

Cependant, comme mentionné précédemment, la contrainte sur les COVSi semble plus forte pour le moteur que pour le reformeur. Par conséquent, cette étape ne devrait pas être nécessaire.

Si $[Cl] > 15 \text{ mg}_{Cl}/\text{Nm}^3$, un traitement par adsorption sur CA paraît judicieux. En effet, la Z et le CA sont les adsorbants les plus prometteurs pour l'élimination des composés chlorés (cf. Chapitre 3, § II.3). Le coût du CA étant beaucoup plus faible, il paraît pertinent d'utiliser le CA plutôt que la Z pour épurer les composés chlorés.

Si l'adsorbant choisi pour l'affinage d' H_2S est le CAI, l'ordre des différentes étapes est le suivant : adsorption sur CAI, suivie d'une étape de déshumidification, puis adsorption sur CA.

Si l'adsorbant choisi pour l'affinage d' H_2S est la Z, l'ordre des différentes étapes est le suivant : déshumidification, suivie de CA pour l'épuration des composés chlorés, suivi de Z pour l'épuration d' H_2S . Cependant, un traitement commun des composés chlorés et d' H_2S par la zéolithe peut également être envisagé. Cette configuration limite l'investissement et évite la gestion d'un matériau adsorbant supplémentaire (approvisionnement, enlèvement, ...) ; de plus, elle ne devrait pas poser de problème de compétition (Chapitre 3, § IV.5.2), même si cela reste à vérifier. L'ordre des différentes étapes est alors : déshumidification, puis adsorption sur Z.

Il est à noter que les teneurs en composés chlorés dans les biogaz sont généralement beaucoup plus faibles que $15 \text{ mg}_{Cl}/\text{Nm}^3$. Par conséquent, cette étape ne devrait pas être nécessaire dans la majorité des cas.

Si $[\text{H}_2\text{S}] > 1 \text{ ppmv}$, un traitement d'affinage d' H_2S est nécessaire. En réalité, ce traitement est indispensable dans tous les cas. En effet, même si la teneur était inférieure à 1 ppmv, suite par exemple à la désulfuration préliminaire, du fait à la fois des fortes variabilités des teneurs des composés mineurs dans les biogaz bruts et de la forte contrainte sur la teneur en H_2S nécessaire afin de ne pas endommager le catalyseur du reformeur, le traitement d'affinage pour maintenir la teneur en H_2S inférieure à 1 ppmv doit être installé par mesure de précaution.

Ce traitement d'affinage d' H_2S peut être réalisé par adsorption sur zéolithe sur biogaz sec ou par adsorption sur CAI sur biogaz humide.

Dans une optique de développement industriel d'un traitement d'affinage par adsorption, il est donc important de définir et configurer judicieusement les étapes de traitement en s'adaptant à la problématique et au gaz à traiter. Le coût peut ensuite être un critère de choix.

Les logigrammes proposés restent « schématiques » et certaines teneurs sont données à titre indicatif : rappelons une fois encore la grande variabilité des teneurs en polluants mineurs dans le biogaz, notamment entre le jour et la nuit, et en particulier pour H_2S .

L'étape d'épuration d'affinage pour H_2S afin d'atteindre 1 ppmv paraît donc la plus critique. Dans le paragraphe suivant, un exemple de dimensionnement d'une cuve pour le traitement d'affinage d' H_2S est décrit.

III.2. Exemple de dimensionnement

Ce paragraphe donne un exemple de dimensionnement pour une cuve permettant l'épuration d' H_2S jusqu'à 1 ppmv. Un outil sous forme de tableur Excel (relatif au traitement d'affinage d' H_2S) a été réalisé avec l'aide du CRIGEN pour servir l'étude technico-économique réalisée dans le cadre du projet ANR.

La Figure 86 schématise la démarche adoptée pour ce dimensionnement.

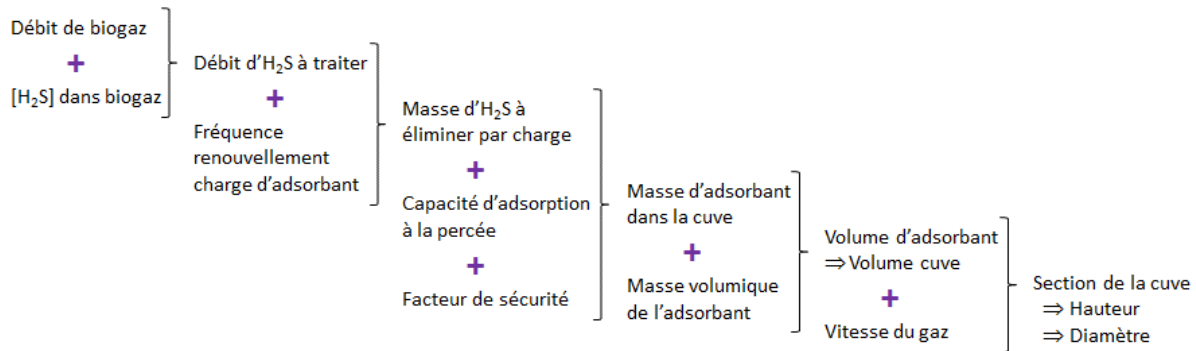


Figure 86: Schéma de principe du dimensionnement d'une cuve d'adsorbant pour l'élimination d'H₂S

Les données d'entrée pour cet exemple sont :

- débit de biogaz : 500 Nm³/h (ce débit correspond à celui produit par une grande STEP ou une ISDND de taille moyenne),
- teneur en H₂S du biogaz : 100 ppmv = 152 mg_{H₂S}/Nm³ (concentration maximale envisagée dans cette étude pour le traitement d'affinage (Figure 85)).

Dans l'exemple traité ici, un renouvellement de la charge d'adsorbant tous les 30 jours a été choisi.

Le débit massique d'H₂S à traiter est $500 \times 152 / 1000 = 76 \text{ g}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{h}$.

Le nombre d'heures dans un mois est $30 \times 24 = 720 \text{ h}$.

La masse d'H₂S à éliminer par mois est donc de $76 \times 720 / 1000 = 54,7 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{mois}$.

La capacité d'adsorption de l'adsorbant à la percée est estimée à 100 mg_{H₂S}/g d'adsorbant. Le défi principal du dimensionnement est de savoir estimer cette valeur de façon fiable. Comme il a été vu au Chapitre 3, § IV, elle dépend de nombreux paramètres tels que la hauteur de lit, la vitesse du gaz, la concentration en H₂S, la teneur en eau, etc. Des modèles tels que celui ébauché au Chapitre 5, § II peuvent permettre d'approcher cette valeur. Enfin, cette estimation peut être affinée grâce à des essais préliminaires sur site avec le biogaz à épurer. La valeur choisie ici correspond à celle déterminée au laboratoire en conditions maîtrisées. Elle a été obtenue pour 30 g de CAI sur gaz humide (Tableau 32). L'ordre de grandeur est le même pour 50 g de Z sur gaz sec (Tableau 24). Un facteur de sécurité de 2 est fixé pour notamment prendre en compte l'adsorption compétitive des autres composés du biogaz (COV, CO₂, H₂O, ... fonction de l'adsorbant choisi). Notons que les résultats obtenus sur biogaz brut d'ISDND sont très encourageants pour le CAI sur gaz humide (§ I.3) et que ce facteur est peut-être pessimiste.

La masse d'adsorbant nécessaire par mois est alors $54,7 \cdot 10^3 \times 2 / 100 = 1094 \text{ kg}$ d'adsorbant/mois.

La masse volumique de l'adsorbant est de 690 kg/m³ pour Z ou 600 kg/m³ pour CAI.

Le volume d'adsorbant nécessaire par mois est donc de $1094 / 690 = 1,59 \text{ m}^3/\text{mois}$ de Z ou $1094 / 600 = 1,82 \text{ m}^3/\text{mois}$ de CAI. Pour ne pas sous-dimensionner l'installation, un coefficient multiplicatif de 1,2 est pris pour le volume de la cuve, soit un volume de 1,9 m³ pour une cuve de Z et 2,2 m³ pour une cuve de CAI.

Pour une vitesse en fût vide de 0,14 m/s et un débit de 500 Nm³/h, la section de la cuve est de $500 / 3600 / 0,14 = 0,99 \text{ m}^2$, soit un diamètre de $(4 \times 0,99 / \pi)^{0,5} = 1,12 \text{ m}$.

La hauteur de la cuve est donc de $1,9 / 0,99 = 1,92 \text{ m}$ pour une cuve de Z et $2,2 / 0,99 = 2,22 \text{ m}$ pour une cuve de CAI.

Dans le tableur réalisé, les données d'entrée suivantes peuvent être modifiées : débit de biogaz, teneur en H₂S du biogaz, nombre d'heures de fonctionnement avant renouvellement de la charge, capacité d'adsorption à la percée de l'adsorbant, valeur du facteur de sécurité relatif à cette capacité d'adsorption, masse volumique de l'adsorbant, coefficient multiplicatif permettant le calcul du volume réel de la cuve et vitesse du biogaz en fût vide. A titre d'exemple, le Tableau 51 donne les

dimensions de la cuve d'adsorbant (Z ou CAI), rechargée mensuellement, calculées pour 3 débits de biogaz différents, les autres paramètres restant identiques à ceux de l'exemple.

| | | Débit (Nm ³ /h) | | |
|------------------------|-----|----------------------------|------|------|
| | | 50 | 500 | 1500 |
| Masse d'adsorbant (kg) | | 109 | 1094 | 3283 |
| Diamètre cuve (m) | | 0,36 | 1,12 | 1,95 |
| Hauteur cuve (m) | Z | 1,92 | 1,92 | 1,92 |
| | CAI | 2,22 | 2,22 | 2,22 |

Tableau 51 : Dimensionnement de la cuve d'adsorbant (Z ou CAI) pour 3 débits de biogaz

$C_{H_2S_entrée} = 100$ ppmv ; renouvellement mensuel de la charge d'adsorbant ; capacité d'adsorption à la percée = 100 mg_{H₂S}/g_{adsorbant} ; facteur de sécurité = 2 ; coefficient volume cuve = 1,2 ; vitesse en fût vide = 0,14 m/s

A nouveau, ces dimensions sont données à titre indicatif ; en effet, des cuves « standards » sont habituellement moins onéreuses que des cuves réalisées sur mesure.

Enfin, il est conseillé de disposer de 2 cuves afin d'éviter l'arrêt de l'installation lors du renouvellement de la charge d'adsorbant. La seconde cuve (placée par exemple en série) est également un tampon en cas d'imprévu sur l'installation.

III.3. Analyse économique et environnementale

Dans le cadre du projet ANR dans lequel s'inscrit cette thèse, une étude technico-économique d'une part et environnementale de l'autre a été réalisée par le CEA en s'appuyant sur les données collectées par chacun des partenaires du projet. En effet, les dimensions économique et environnementale sont de poids dans un tel projet à visée applicative. En revanche, n'étant ni spécialiste ni à l'origine des résultats produits, il a été choisi de ne présenter dans ce mémoire que les principales conclusions de l'étude.

Le système « pile SOFC » a été divisé en 3 sous-systèmes : épuration du biogaz, reformeur et pile SOFC. Il a été comparé à la filière de valorisation conventionnelle en moteur à combustion interne. **Le périmètre de l'étude comparative se limite alors aux étapes spécifiques de chaque filière et ne traite pas les étapes communes aux deux procédés.** Ainsi, le prétraitement primaire du biogaz (déshumidification partielle par refroidissement, élimination des particules, légère compression) est commun aux deux procédés. De même, il a été mentionné au § III.1 que suite à l'arrêt du 24/09/2013, pour respecter les limites d'émissions de SO_x, la teneur en H₂S en entrée de moteur doit être de l'ordre de 100 ppmv ou 550 ppmv environ selon le type de moteur. Aussi, une désulfuration préalable du biogaz jusqu'à une concentration en H₂S inférieure à 100 ppmv a été considérée comme commune aux deux filières. Enfin, les frais de raccordement au réseau électrique n'ont pas non plus été pris en compte. **Concernant le sous-système « épuration du biogaz », seule l'épuration fine d'H₂S jusqu'à 1 ppmv a été envisagée,** les concentrations en composés chlorés et siliciés étant généralement peu critiques d'après l'étude technique (§ III.1). Etant donné ce scénario « mono-polluant », la présence d'humidité résiduelle dans le biogaz, les résultats encourageants obtenus lors des essais terrain avec le CAI (§ I) et son coût inférieur par rapport à celui de la zéolithe, **le CAI a été retenu pour le traitement d'affinage d'H₂S.** Le dimensionnement a été effectué à partir des résultats expérimentaux en utilisant l'outil Excel bâti suivant la démarche présentée dans le paragraphe III.2. Afin de garantir un traitement continu du biogaz (et améliorer le taux de charge) deux cuves d'adsorbant (en série) ont été considérées.

III.3.1. Analyse économique

Quatre critères d'évaluation économique (investissement CAPEX, coût actualisé de l'énergie LCOE, taux de rentabilité interne TRI et profit actualisé) ont été retenus ainsi que quatre critères d'évaluation technique (rendement électrique net, rendement énergétique global, disponibilité et variabilité).

Le CAPEX représente l'investissement initial à prévoir pour la mise en place de l'installation complète. Il comprend les unités de production à proprement parler, les installations de fourniture et de distribution des utilités, les stockages et les services généraux.

Le coût moyen actualisé de l'électricité (LCOE) permet de déterminer le prix minimum de vente de l'électricité produite permettant de couvrir l'ensemble des dépenses liées à l'investissement et à l'exploitation du système sans marge commerciale, et ce sur la durée totale d'exploitation de l'installation. Afin de tenir compte de l'évolution dans le temps de la valeur de l'argent ainsi que du risque associé à l'investissement initial dans le système, un taux d'actualisation est appliqué. L'actualisation est réalisée à la mise en service industrielle.

Le profit actualisé correspond au solde des recettes issues de la vente de l'électricité et des dépenses issues de l'investissement et des coûts opératoires sur la durée d'exploitation de l'installation. Cet outil de décision à l'investissement permet de mesurer la création de richesse générée par le système tout au long de sa durée d'exploitation.

Le taux de rentabilité interne (TRI) est un second outil de décision à l'investissement, qui permet d'évaluer le taux de rentabilité interne d'un projet, en ne tenant pas compte des sources de financement. C'est le taux d'actualisation qui annulerait le profit actualisé. Pour être rentable, un projet devra présenter un TRI supérieur au taux d'actualisation du capital.

Le rendement électrique net (%) est un indicateur qui permet de quantifier l'électricité produite par le système par rapport à l'énergie entrante en retirant l'autoconsommation nécessaire à son fonctionnement.

Le rendement énergétique global (%) est un indicateur qui permet de quantifier la production d'énergie (électricité + chaleur) du système par rapport à la quantité d'énergie entrante en retirant l'autoconsommation nécessaire à son fonctionnement.

La disponibilité (%) est un indicateur qui permet de quantifier la fiabilité d'un système en estimant le temps de fonctionnement du système sur la période totale étudiée.

La variabilité est un indicateur qui permet de mesurer la capacité du système étudié à répondre à une variation de la qualité/quantité du biogaz entrant (baisse du rendement à charge partielle, charge minimale acceptable, impact d'une variation de composition).

Afin d'évaluer le coût d'investissement du système « pile SOFC », la méthodologie de décomposition des prix de Chauvel (non décrite dans ce manuscrit) a été retenue. Pour le sous-système épuration, les coûts d'investissement et d'exploitation ont été estimés sur la base d'une consultation fournisseur réalisée par le LGCIE et le CRIGEN.

Pour l'étude économique, trois scénarios différents en termes de débits de biogaz (50, 500 et 1500 Nm³/h) ont été considérés, afin d'être représentatifs de la gamme de production des unités actuelles, depuis les digesteurs à la ferme jusqu'aux STEP de grande ampleur, en passant par différentes tailles d'ISDND (Figure 87).

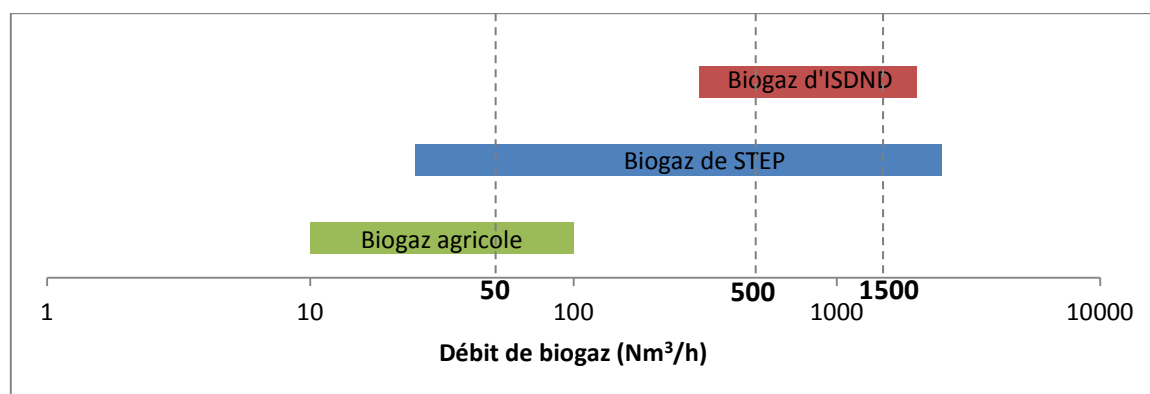


Figure 87 : Gammes de débit de biogaz représentatives des différents gisements : données CIRSEE et [CLER, 2008 ; ATEE, 2010]

Pour le système « pile SOFC », les conditions de référence ont été définies telles que : composition volumique du biogaz de 60 % CH₄/40 % CO₂, teneur en H₂S de 100 ppmv en entrée du traitement d'affinage par adsorption sur CAI, taux de reformage externe du biogaz de 25 %, rendement électrique net du système de 50 %, maturité actuelle de la technologie SOFC (100 MW installés), taux de disponibilité de 90 %.

De plus, une analyse de sensibilité sur plusieurs paramètres susceptibles d'évoluer dans les années à venir a été réalisée.

Globalement, on retiendra que ...

Quel que soit le débit de biogaz considéré, la pile SOFC représente la part d'investissement (CAPEX) la plus importante dans l'ensemble du système évalué. Ceci s'explique notamment par le faible degré de maturité de cette technologie récente et encore chère. Pour 500 Nm³/h de biogaz, 50 % du CAPEX est lié à la pile SOFC (Figure 88). Cette part est d'autant plus grande que le débit de biogaz est important. En effet, contrairement aux autres composants de la filière dont le prix est fortement dépendant de la capacité, le stack est modulaire ; ainsi, son prix est très peu influencé par la taille du système.

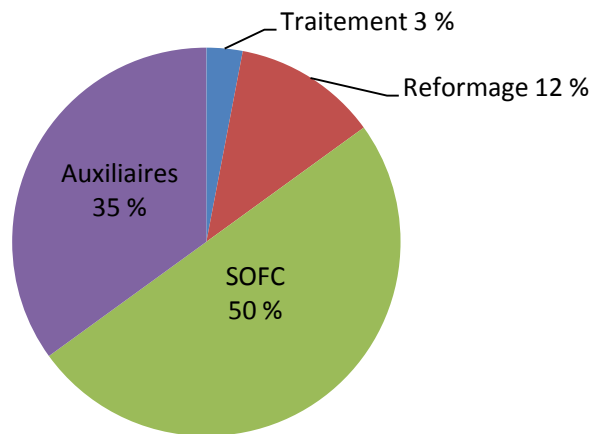


Figure 88 : Répartition du CAPEX pour 500 Nm³/h de biogaz valorisé par la filière SOFC

Quel que soit le débit de biogaz considéré, la distribution des coûts dans le calcul du LCOE montre la part prépondérante de l'investissement, comme l'illustre la Figure 89 pour un débit de biogaz de 500 Nm³/h. Le coût de l'adsorbant utilisé pour l'épuration du biogaz et celui du catalyseur employé pour le reformage expliquent la majorité des coûts d'exploitation. La partie « remplacement » concerne les stacks de SOFC dont la durée de vie de 5 ans tient une part non négligeable dans le coût de production.

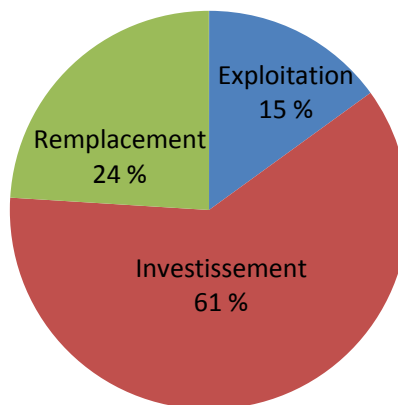


Figure 89 : Répartition des coûts du LCOE pour 500 Nm³/h de biogaz valorisé par la filière SOFC

Le TRI du système « pile SOFC » dans les conditions de rémunération actuelle de l'électricité issue du biogaz prouve la rentabilité du projet ($\text{TRI} \gg \text{taux d'actualisation du capital}$) et le profit actualisé est très prometteur. Cependant, avec un prix 2,5 fois supérieur à la filière moteur pour $500 \text{ Nm}^3/\text{h}$ de biogaz, **la filière SOFC n'est pas compétitive sur les critères économiques CAPEX, LCOE et TRI**. L'enjeu de réduire le coût d'investissement du système, et en particulier des stacks, est ainsi clairement souligné.

D'un point de vue technique, la technologie SOFC est viable et présente des avantages par rapport au moteur comme son rendement électrique, son rendement énergétique global et sa capacité à s'adapter à une demande variable de manière plus efficiente (en particulier entre 75 et 100 % de charge), à condition d'assurer une qualité de biogaz suffisante.

Le principal problème de cette analyse réside dans la **comparaison de deux technologies (SOFC et moteur à combustion interne) de degrés de maturité très différents**. En effet, si l'état de développement actuel de la SOFC laisse l'avantage au moteur à combustion interne, un grand nombre de paramètres en cours de progrès, devraient permettre de renverser la tendance et rendre l'investissement dans un système SOFC bien plus rentable en termes de création de richesse. Il est possible de compter en particulier sur l'augmentation de la performance des cellules qui fait l'objet d'avancées remarquables depuis quelques années, la réduction du coût de fabrication du stack et du réacteur de reformage étroitement lié à l'accroissement du marché et à l'augmentation de la taille des usines de production ainsi qu'aux travaux sur des matériaux moins onéreux, et des schémas de procédés hybridés permettant de viser des rendements électriques de 60 voire 75 %.

En particulier pour l'unité de traitement du biogaz, on retiendra que...

Les calculs des coûts d'exploitation et d'investissement avec deux modes d'exploitation ont été considérés : avec renouvellement mensuel ou annuel de l'adsorbant. En considérant un amortissement sur 15 ans de l'équipement avec un taux d'actualisation de 8 %, **le coût global du traitement d'affinage du biogaz sur la durée de vie de l'installation est moins onéreux dans le cas d'un dimensionnement pour un rechargement annuel de l'adsorbant**. Cette solution a donc été retenue pour le chiffrage (Figure 88 et Figure 89).

L'investissement est très peu affecté par l'unité de traitement d'affinage du biogaz, qui ne représente que 2 à 10 % de l'investissement pour la gamme de débit de biogaz considérée (3 % pour $500 \text{ Nm}^3/\text{h}$ – Figure 88). Plus l'installation est imposante, plus la part du traitement dans l'investissement est réduite. De même, le traitement compte seulement pour 6 % du LCOE. La variation de la qualité du biogaz (concentration en H_2S) et son impact sur les critères financiers a été considérée comme négligeable.

III.3.2. Analyse environnementale

Une analyse de cycle de vie (ACV) comparative entre la filière SOFC et la filière moteur à combustion interne a également été conduite. L'ACV est une méthode normalisée (ISO14040 et ISO14044) reconnue scientifiquement pour l'analyse des bénéfices et impacts environnementaux de produits et de procédés. Il s'agit d'une méthode multicritères et multi-étapes. Selon la norme, plusieurs indicateurs d'impacts environnementaux doivent être considérés et toutes les étapes du cycle de vie du système doivent être étudiées. Cinq indicateurs d'impacts environnementaux (non détaillés ici) ont été retenus pour cette évaluation environnementale.

La principale difficulté rencontrée réside dans la collecte des données nécessaires à la prise en compte du système du berceau à la tombe. En particulier, les étapes de fabrication, installation, maintenance et fin de vie des deux systèmes étudiés n'ont pas pu être intégrés et remettent en question la fiabilité de l'étude car l'ACV proposée est incomplète. **Ce contour simplifié tend à favoriser le système SOFC**. En effet, le système SOFC utilise des matériaux beaucoup plus rares ou

énergivores et parfois plus fragiles que le système moteur, impactant sur des indicateurs tels que la consommation de ressources énergétiques et minérales non renouvelables mais non pris en compte ici.

Les conclusions sont différentes en fonction du point de vue adopté. En effet, deux fonctions principales du système peuvent être définies : produire une quantité donnée d'électricité ou valoriser une quantité donnée de biogaz.

En ne considérant donc que la phase d'opération, nous retiendrons que **du point de vue de la production d'électricité, les performances environnementales sont meilleures d'au moins 30 % pour la filière SOFC** que pour la filière moteur grâce à son meilleur rendement.

Du point de vue strict de la valorisation d'un débit de biogaz, les filières moteur et SOFC ont peu de différence d'impact environnemental. L'avantage de la SOFC réside toutefois dans la réduction voire la non-émission de NO_x et SO_x . Dans le cas où la valorisation du biogaz permet d'éviter une consommation d'électricité venant du réseau, la filière SOFC a une meilleure performance environnementale que la filière moteur étant donné qu'elle permet d'éviter une plus grande consommation d'électricité du réseau pour un même débit de biogaz valorisé.

IV. Conclusion

Des essais d'adsorption sur biogaz brut d'ISDND fortement chargé en H_2S ont montré qu'il **est possible de garantir une concentration inférieure à 1 ppmv d' H_2S** en sortie de traitement. Ces expériences ont également mis en évidence la variabilité des conditions associées au terrain.

A partir des essais menés au laboratoire et sur le terrain, la **conception et le pré-dimensionnement d'un pilote de traitement** visant à alimenter en biogaz un système reformeur + SOFC a pu être réalisée. Cette étape a montré qu'il est important de connaître les caractéristiques du biogaz à épurer (composition et variabilité notamment) pour mettre en œuvre un traitement adapté à la valorisation souhaitée.

D'un point de vue industriel, une démarche permettant la définition d'une filière de traitement spécifique à la valorisation en SOFC a été proposée. Dans la plupart des applications, aucun traitement supplémentaire des COVS n'est *a priori* nécessaire en comparaison à la filière moteur. Les concentrations classiques en composés chlorés mesurées dans les biogaz sont peu critiques pour la valorisation envisagée. Ainsi, un outil Excel pour le dimensionnement du traitement d'affinage d' H_2S , composé identifié comme le plus critique, a été mis au point. Ces discussions montrent une nouvelle fois que le système de traitement doit être adapté à chaque biogaz dont la qualité varie d'un site à l'autre.

D'un point de vue technique, la technologie SOFC est viable et présente des avantages par rapport au moteur.

En revanche, **la rentabilité économique ne peut pas être atteinte pour la filière SOFC** dans les conditions économiques actuelles et réglementaires en France (investissement trop important par rapport à la filière moteur). Plusieurs voies pourraient favoriser le développement de cette filière émergente :

- L'optimisation des performances techniques du système liées à la poursuite du développement de la technologie.
- Le maintien des tarifs d'achat actuels sur l'électricité produite à partir du biogaz ou le développement de politiques incitatives pour aider la filière pile à combustible.
- L'augmentation du nombre d'unités vendues : l'état des lieux récent montre une réelle évolution sur cet aspect et ouvre des perspectives intéressantes quant à l'avenir de la filière.

Enfin, **d'un point de vue environnemental**, la SOFC semble être une solution à privilégier de par son **impact limité sur l'environnement** durant l'exploitation.

En s'inscrivant dans un contexte réglementaire incitatif de valorisation du biogaz où l'efficacité énergétique est récompensée et les impacts environnementaux pénalisés, la filière SOFC pourrait

devenir une alternative intéressante face aux autres machines thermiques si sa croissance et ses progrès se poursuivent.

En guise de conclusion, le schéma de la Figure 90 souligne l'intérêt d'une étude à différentes échelles afin de proposer un système de traitement pertinent.

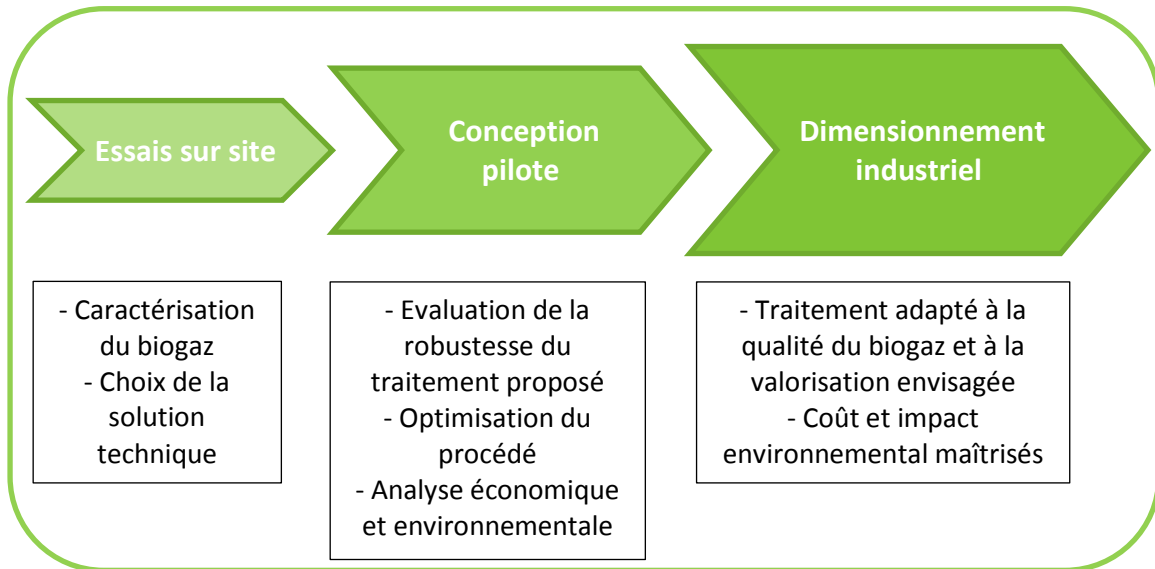


Figure 90 : Etapes conseillées pour le dimensionnement d'un système de traitement pertinent à l'échelle industrielle

Conclusions & Perspectives

Il s'agit à présent de dresser un bilan des principales avancées et conclusions apportées par les travaux de recherche exposés dans ce manuscrit. Grâce à une approche à différents niveaux d'études (expérimental, numérique, applicatif) et multi-échelles (laboratoire, terrain, projection industrielle), cette étude permet de tirer des conclusions d'ordre scientifique, technique et opérationnel. Une synthèse des principaux résultats est ici mise en regard des objectifs initiaux.

Pour rappel, la contribution du LGCIE au projet ANR PILE-EAU-BIOGAZ visait à proposer un système de traitement minimal capable de fournir un biogaz de qualité compatible avec une valorisation en filière SOFC (reformeur + pile à combustible). Cet objectif global s'est décliné en quatre axes principaux de recherche.

1. Proposer une solution à l'échelle du laboratoire et évaluer les paramètres d'influence sur la qualité d'un traitement donné

D'un point de vue technique, l'adsorption a été choisie comme procédé de traitement d'affinage des composés traces du biogaz ; un banc d'essai a été conçu et des méthodes chromatographiques ont été mises au point pour l'analyse des polluants cibles. Quatre matériaux adsorbants de natures différentes ont été comparés dans des conditions de référence.

Les essais d'adsorption menés au laboratoire sur gaz synthétique pollué ont ainsi permis de tirer quelques conclusions essentielles concernant le traitement d'affinage d'un gaz sec. Les mécanismes d'adsorption et les performances épuratoires associées dépendent grandement du couple adsorbat/adsorbant. Afin d'éliminer les traces de D4 et, *a priori*, de COVSi, le gel de silice est l'adsorbant le plus adapté. En revanche, l'épuration du $C_2H_2Cl_2$ et probablement des composés chlorés en général, est meilleure en utilisant la zéolithe ou le charbon actif. L' H_2S – et potentiellement les traces d'autres composés soufrés du biogaz – est également bien retenu par la zéolithe.

L'étude paramétrique a mis en évidence différents facteurs d'influence sur les performances épuratoires des adsorbants. En pratique, il est délicat de ne faire varier qu'un seul paramètre à la fois, ce qui complique parfois l'interprétation des résultats. Globalement, il est possible de donner des préconisations en dégagant de grandes tendances, mais certaines conclusions sont propres à chaque couple adsorbat/adsorbant. Une attention particulière a été portée aux couples prometteurs Z + H_2S et GS + D4.

Ainsi, la hauteur de lit et la masse d'adsorbant sont des paramètres à ajuster afin de garantir une teneur en polluants sous le seuil de tolérance pendant la durée souhaitée. Une hauteur de lit suffisante est d'autant plus importante que le seuil de tolérance est faible. Afin d'augmenter la durée de vie et l'efficacité du procédé d'épuration, il est également conseillé de réduire la vitesse du gaz dans la colonne d'adsorption, de maîtriser la concentration en polluant en entrée de traitement et de gérer l'éventuel impact de la température. L'humidité doit également être adaptée. L'aptitude des adsorbants hydrophiles, GS et Z, à adsorber respectivement le D4 et H_2S est dégradée en présence d'humidité dans le gaz, alors que la propension du CAI à retenir H_2S est nettement améliorée. Le CAI sur gaz humide donne même de meilleurs résultats que la Z sur gaz sec. La problématique de compétition à l'adsorption entre les espèces a également été mise en évidence entre le D4 et H_2S sur la Z. Par conséquent, il est important de limiter ces phénomènes en concevant judicieusement le traitement pour le rendre plus spécifique.

Au niveau scientifique, les données expérimentales ont, dans la mesure du possible, été interprétées relativement aux phénomènes de transfert de masse mis en jeu.

D'un point de vue opérationnel, il est possible de garantir (tout au moins à l'échelle du laboratoire) une qualité de gaz suffisante par rapport aux seuils de tolérance du système reformeur + SOFC.

Chaque composé cible étant mieux retenu par un matériau différent, une combinaison d'adsorbants semble recommandée pour améliorer la qualité du gaz épuré et limiter les phénomènes de compétition.

2. Comprendre les mécanismes impliqués dans les processus d'adsorption

Des hypothèses concernant les mécanismes de rétention des polluants ont été proposées pour les couples adsorbat/adsorbant les plus efficaces dans les conditions de référence au laboratoire ($Z + H_2S$ et $GS + D4$). Un processus complexe d'adsorption-dissociation-oxydation est supposé dans le cas de $Z + H_2S$. Un phénomène de polymérisation est envisagé dans le cas de $GS + D4$. Ces recherches plus fondamentales conduisent à une conclusion opérationnelle intéressante : la régénérabilité des adsorbants est compromise dans le cadre d'un procédé industriel.

Ces hypothèses sont fondées sur un ensemble de caractérisations physico-chimiques des adsorbants. En effet, la compréhension des mécanismes de rétention des polluants gazeux passe d'abord par une caractérisation de la matrice solide avant et après adsorption. La complémentarité des méthodes d'analyse utilisées offre une démarche intéressante, qui permet de recouper les informations et rassembler les pièces du « puzzle ». Une investigation a ainsi été menée en s'appuyant sur les indications précieuses et spécifiques apportées par chaque méthode. Toutefois, la méthodologie semble propre à chaque couple adsorbat/adsorbant et, par conséquent, difficilement généralisable : elle doit être adaptée. Bien entendu, le panel de techniques utilisé ne permet pas une expertise poussée de chaque type d'analyse, mais la stratégie employée semble suffisante pour tirer des conclusions d'intérêt.

3. Développer une approche numérique des phénomènes d'adsorption

La modélisation est avant tout un outil d'aide à la réflexion, et si possible à la conception. Le volet numérique de cette thèse essentiellement expérimentale n'a rien de prétentieux ; il s'agit simplement d'une première approche. Au niveau scientifique, la simulation des courbes de percée $GS + D4$ a permis de mettre en évidence l'influence de différents paramètres et d'estimer un ordre de grandeur pour le coefficient de transfert de masse global dans des conditions de référence. Il semble que ce coefficient est du même ordre de grandeur que le coefficient de transfert externe, soulignant le caractère possiblement limitant de la diffusion externe. Il a été montré que certains paramètres tels que la masse volumique du lit d'adsorbant et la relation d'équilibre donnée par l'isotherme d'adsorption sont des paramètres clefs très sensibles, pour lesquels une bonne précision est primordiale. Leur impact sur les résultats des simulations aurait besoin d'être quantifié au moyen d'une étude de sensibilité.

A terme, ce modèle pourrait devenir un outil de prédiction en vue d'un dimensionnement industriel. Il faudrait alors complexifier le modèle, prendre en compte de possibles phénomènes de réaction et de compétition, si possible établir des expressions en fonction de nombres adimensionnels pour faciliter le changement d'échelle (« scale-up »), et finalement valider expérimentalement le modèle sur une unité pilote.

4. Proposer une démarche en vue d'un dimensionnement industriel

Un tel projet, dont le contexte est très applicatif, nécessite une approche « terrain ». Une démarche intégrant trois échelles a ainsi été entreprise : essais préliminaires, conception pilote et projection de développement industriel. Cette stratégie semble en effet pertinente pour aboutir à un système de traitement fiable et adapté.

La première étape a permis de valider la solution technologique proposée sur un biogaz brut d'ISDND fortement chargé en H_2S : dans les conditions testées, il est possible de garantir un biogaz de qualité compatible avec les exigences strictes du système reformeur + SOFC vis-à-vis d' H_2S (identifié

comme le composé trace le plus critique). Ces essais ont souligné les difficultés et contraintes liées à la complexité du terrain : variation des paramètres externes (température en particulier), fluctuation de la composition du biogaz, difficulté d'analyse précise des polluants à faibles concentrations et en continu. Les résultats obtenus sont néanmoins très encourageants. En effet, même avec une teneur en H_2S très élevée (≈ 4000 ppmv), une adsorption sur Z ou CAI permet de maintenir une concentration nulle en H_2S pendant une durée qui peut être optimisée en ajustant les paramètres opératoires tels que le débit (la vitesse) de biogaz ou la masse (la hauteur de lit) d'adsorbant. Le CAI a montré, sur site, les performances les plus intéressantes.

La conception d'un pilote de traitement constitue l'aboutissement opérationnel de ce travail de recherche, par la prise en compte des conclusions tirées des différents niveaux d'études investigués. Ce pilote a été conçu, mais n'a finalement pas pu être utilisé sur le site de la station d'épuration AquaLyon de la Feyssine à cause de contraintes administratives, qui témoignent d'un contexte d'exploitation sensible et très surveillé.

Enfin, en prenant du recul, des « règles de dimensionnement » pour un traitement d'affinage, prenant en compte la variabilité de la qualité du biogaz, ont été proposées pour une valorisation en filière SOFC. Un logigramme, cherchant à être relativement exhaustif, a été établi afin de sélectionner une configuration de traitement adéquate. En parallèle, un outil Excel de dimensionnement dédié à l'épuration fine d' H_2S a été mis au point. Ce volet « industriel » a été complété par une évaluation technico-économique et environnementale de la filière globale « traitement – reformeur – SOFC » par rapport à la filière classique de valorisation en moteur à combustion interne. Aujourd'hui, la filière est viable techniquement mais non compétitive économiquement. Ceci est principalement dû au manque de maturité et au coût de la technologie SOFC. L'unité de traitement a un faible impact dans le bilan économique. D'un point de vue environnemental, la filière semble attractive, mais les conclusions sont à nuancer à cause du manque de données disponibles pour une analyse complète.

Ainsi, une contribution aux avancées dans le domaine de l'adsorption des composés traces gazeux a été apportée pour un développement réfléchi de la filière biogaz. La richesse de ce travail réside dans la pluridisciplinarité des approches adoptées : échelles macro et micro, sur le terrain et au laboratoire, expérimentation et simulation, analyse gazeuse et caractérisation des solides, physico-chimie et procédés, aspects économiques et environnementaux, au service d'un objectif commun : « l'épuration fine d' H_2S et des COVS*i* pour une valorisation du biogaz en filière SOFC ».

Finalement, si une seule conclusion fondamentale devait être retenue, j'insisterais sur le fait qu'il **faut connaître la qualité du biogaz à valoriser**. Chaque biogaz a une composition spécifique et exige donc un **traitement adapté** en fonction des problématiques de valorisation. Ces propos sont illustrés de manière schématique sur la Figure 91.

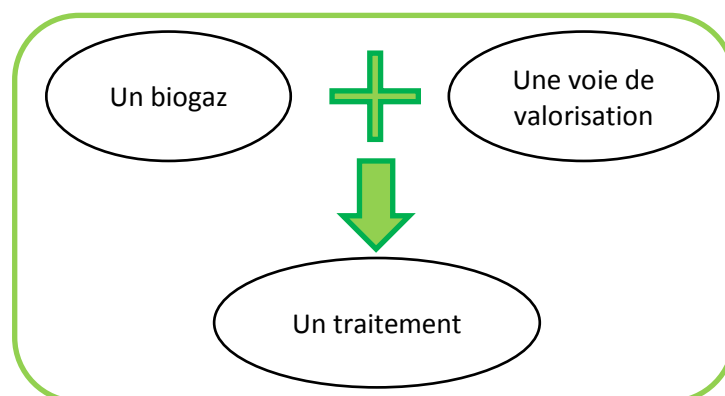


Figure 91 : « Un biogaz – Une voie de valorisation – Un traitement »

Perspectives

Des éléments de réponses ont été apportés aux différents questionnements scientifiques et verrous techniques initialement soulevés. Cependant, au fur et à mesure de l'avancée dans le projet, de nouvelles pistes de réflexion se sont ouvertes sans qu'il soit toujours possible d'y répondre ou de s'y attarder. C'est sans doute l'essence même de la recherche et le propre d'un domaine en plein essor.

Dans la continuité directe du travail réalisé, il serait judicieux de valider le choix du gel de silice comme adsorbant le plus efficace dans l'élimination des COVSi à l'aide d'une autre molécule de la famille. Le D4 est certes présent dans les différents gisements (STEP, ISDND) en quantité significative pour se prêter au rôle de molécule modèle. Toutefois, il existe une grande variété de COVSi dans les biogaz, possédant des propriétés physico-chimiques variées. Par exemple, dans les biogaz d'ISDND, l'hexaméthylcyclotrisiloxane (L2) et le triméthylsilanol (TMSol) représentent parfois la moitié des COVSi majoritaires [Chottier, 2011]. Leur comportement pourrait s'avérer différent de celui du D4 car ils sont tous deux très volatils ; de plus, le L2 est linéaire et le TMSol est polaire et soluble en milieu aqueux. Lors des prélèvements sur des tubes adsorbants (avant analyse), il a d'ailleurs été montré que ces deux molécules étaient les COVSi les moins bien retenus [Chottier, 2011]. Le caractère polaire du TMSol devrait néanmoins favoriser sa rétention par le GS (dont la surface est également polaire).

Dans un même registre, les essais d'adsorption au laboratoire ont été réalisés en matrice azote ; l'impact de la matrice complexe (CH_4/CO_2 majoritaires + multitude de composés traces + humidité) du biogaz a peu été abordée dans ce travail. Les essais terrain, en conditions réelles, ont toutefois confirmé le bon potentiel des adsorbants sélectionnés au laboratoire. Le méthane n'est pas retenu ; cependant, des phénomènes de carbonatation sont observés dans le cas de la zéolithe.

Le problème de l'analyse en ligne précise des gaz en matrice complexe reste un enjeu majeur, surtout à faible concentration. Par exemple, il n'existe toujours pas de méthode standard pour la quantification des COVSi. Pourtant, l'évaluation d'un traitement est basée sur ces analyses et nécessite donc de disposer d'une chaîne analytique fiable.

Le volet modélisation mérite d'être approfondi et enrichi pour permettre, à partir de résultats à petite échelle, de dimensionner un système industriel pertinent. Dans un prochain projet, la simulation pourra être appréhendée comme un outil de réflexion (en amont ou en parallèle des essais expérimentaux) pour identifier les paramètres d'influence prépondérants et fixer des orientations.

Des hypothèses sur les mécanismes d'adsorption pour les couples Z + H_2S et GS + D4 ont été proposées. Toutefois, à la question « pourquoi, pour l'élimination d'un polluant donné, un adsorbant est plus performant qu'un autre ? », presque aucune réponse n'est apportée. Pour l'élucider, il faudrait entreprendre des essais de caractérisation afin d'identifier les mécanismes impliqués pour chaque adsorbant, ou comparer des adsorbants de même nature mais de caractéristiques (pH du lixiviat, surface BET, porosité, ...) différentes.

Une telle étude permettrait sans doute de définir une méthodologie pour choisir un adsorbant adapté à l'application visée. Spontanément, il en découle de nouveaux axes de recherche : comment améliorer l'efficacité des adsorbants ? formuler des matériaux plus performants ? plus sélectifs ? régénérables ?

Même si l'analyse économique a montré que le poste « épuration » n'était pas le plus onéreux, il serait intéressant de formuler des adsorbants à bas coût, faible impact environnemental et éventuellement régénérables. Dans la lignée de travaux menés actuellement au LGCIE, l'utilisation de matériaux alternatifs, si possible des déchets orphelins, s'avère être une voie regorgeant de possibilités. Il s'agit ensuite de sélectionner, combiner, associer, transformer ceux dotés des

meilleurs potentiels. Les activités anthropiques génèrent des quantités de déchets (mâchefers d'incinération d'ordures ménagères, cendres, résidus de biomasse, sous-produits industriels, d'exploitation minières, ...) qui finissent directement en ISDND, alors que leurs propriétés épuratoires sont intéressantes et qu'il serait possible de leur donner une nouvelle vie... De nombreux projets se développent dans cette optique [Radu-Tirnovanu, 2004 ; Mostbauer et al., 2012 ; Rezzadori et al., 2012 ; Asaoka et al., 2013 ; Wang et al., 2013 ; Bergersen et Haarstad, 2014 ; Gil et al., 2014 ; Mostbauer et al., 2014 ; Sarperi et al., 2014 ; Shen et al., 2014 ; Wallace et al., 2014]. Même si leur efficacité est probablement inférieure à celle des adsorbants commerciaux conçus à cet effet, un premier abattement à moindre coût est possible, les matériaux dédiés étant conservés pour l'affinage.

Le biogaz est une source d'énergie renouvelable prometteuse, avec un énorme potentiel qu'il faut continuer à développer. Son couplage avec des technologies de pointe efficientes énergétiquement et respectueuses de l'environnement est un challenge : comment favoriser le décollage de ces nouvelles filières en cours de développement et de structuration ?

Annexes

Annexe 1

Limites de détermination* et incertitudes**

(Janvier 2013)

Dosage des éléments majeurs et Sc

| Oxydes % | >10% | >5% | >1% | >0,5% | >0,1% | >0,05% | >0,01% | >0,005% | * Limites déterm. % |
|--------------------------------|------|-----|-----|-------|---------|---------|---------|---------|---------------------|
| SiO ₂ | <1% | | <5% | | | <15% | ** | | 0,02 |
| Al ₂ O ₃ | <1% | | | <10% | | <15% | ** | | 0,02 |
| Fe ₂ O ₃ | | | <2% | | <5% | <15% | ** | | 0,02 |
| MnO | | | <1% | | <5% | | <10% | ** | 0,0002 |
| MgO | | <2% | <5% | | | <10% | ** | | 0,015 |
| CaO | | <2% | | <5% | | <15% | ** | | 0,03 |
| Na ₂ O | | <2% | | <5% | | <15% | ** | | 0,01 |
| K ₂ O | | <2% | | <5% | <10% | <15% | ** | | 0,01 |
| TiO ₂ | | | | <5% | <10% | ** | | | 0,02 |
| P ₂ O ₅ | | | <5% | | <10% | ** | | | 0,04 |
| | | | | | >50 ppm | >20 ppm | >10 ppm | >1 ppm | * L.D. ppm |
| Sc | | | | | <5% | | <15% | ** | 1,00 |

* La limite de détermination (L.D.) est calculée comme étant 6 fois l'écart type relatif sur 100 mesures de blancs de préparation.

** L'incertitude sur la mesure est calculée pour 200 mg d'échantillon préparé. Elle devient importante (>25 %) sur une plage de concentration située entre la limite de détermination et la plus faible concentration pour laquelle un pourcentage d'erreur est indiqué. Pour certains éléments traces, cette incertitude peut être réduite de façon significative à l'aide d'une chromatographie liquide avant passage à l'ICP-MS. Ces analyses particulières doivent faire l'objet d'une entente préalable avec le Service d'Analyse.

Calculs effectués pour 5 matériaux géochimiques de référence en analyse de routine sur une période de 12 mois (n = 300 par matériau).

SARM

CRPG-CNRS : 15 rue Notre Dame des Pauvres, BP20, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy, France
Tél : 33 (0)3 83 59 42 41 ; Fax : 33 (0)3 83 51 17 98

Tableau 52 : Limites de détermination et incertitudes sur le dosage des éléments majeurs de l'analyse élémentaire par ICP-OES (SARM)

Annexe 2

Il est intéressant de remarquer que le comportement de différents types d'adsorbants est variable selon l'humidité. La Figure 92 donne des tendances générales pour 5 familles d'adsorbants, mais pas des valeurs absolues, qui sont propres à chaque adsorbant étudié. La zéolithe (de type 5A sur la Figure 92) adsorbe beaucoup d'eau à faible humidité mais se sature rapidement ($200 \text{ mg}_{\text{eau}}/\text{g}_{\text{Z5A}}$). Au contraire, la saturation du GS est beaucoup plus progressive (proportionnelle à l'humidité relative jusqu'à 60 %_{HR}) et la capacité maximale d'adsorption est plus importante ($400 \text{ mg}_{\text{eau}}/\text{g}_{\text{GS}}$). Les charbons actifs montrent une courbe d'adsorption en « S » avec une faible quantité d'eau adsorbée à basse humidité relative et une forte capacité d'adsorption à humidité relative plus élevée, la tendance s'inversant autour de 35 %_{HR} (point d'inflexion). D'après la Figure 92, pour une humidité relative de 70-80 %, la capacité d'adsorption du GS est supérieure à celle de la zéolithe, ce qui est effectivement le cas lors des essais réalisés, et de l'ordre de $350 \text{ mg}_{\text{eau}}/\text{g}_{\text{GS}}$, ce qui est compatible avec les résultats expérimentaux. Pour Z, les valeurs expérimentales et théoriques sont moins comparables, mais il ne s'agit pas du même type de zéolithe (13X contre 5A).

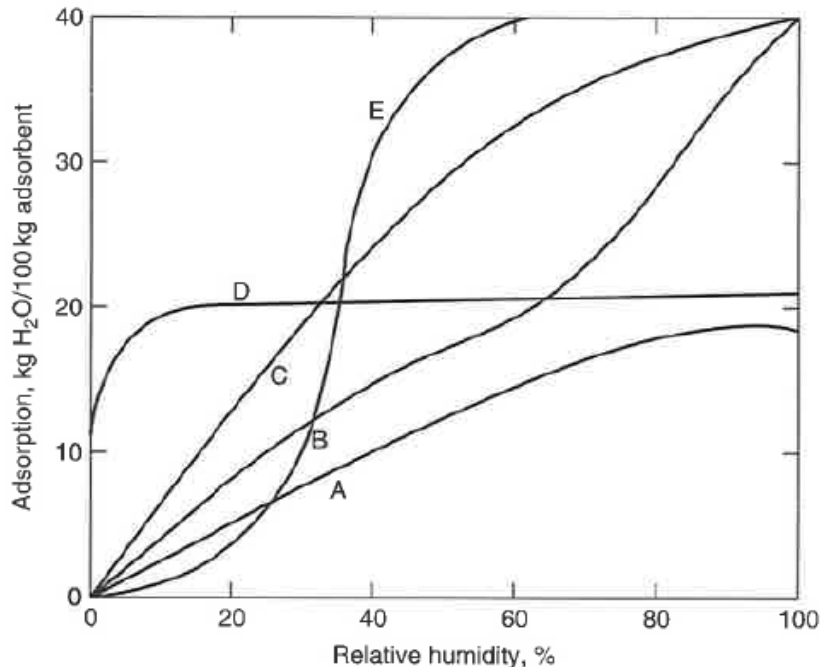


Figure 92 : Equilibres de sorption de la vapeur d'eau contenue dans l'air atmosphérique à 25°C sur de (A) alumine (grain), (B) alumine (bille), (C) gel de silice, (D) zéolithe 5A, (E) charbon actif. La pression de vapeur à 100 %_{HR} est de 23,6 Torr – tiré de Yang [2003]

Annexe 3

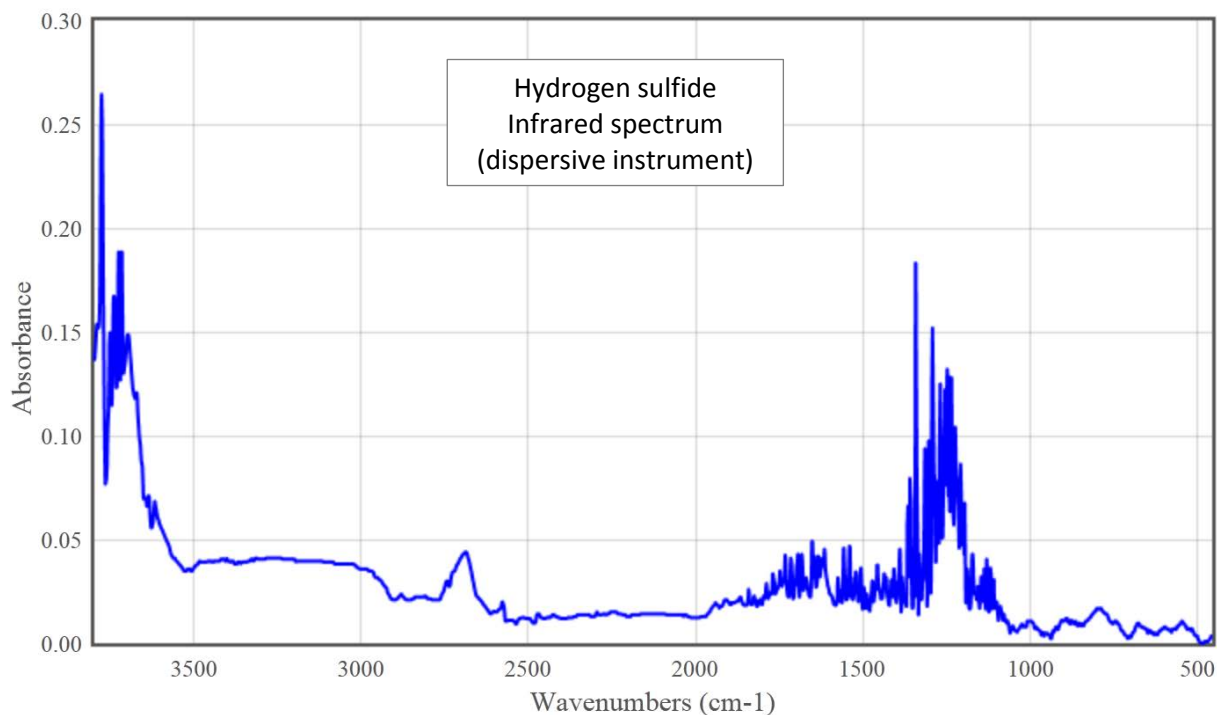


Figure 93 : Spectre IR d'H₂S [NIST]

Les valeurs d'absorbance du spectre d'H₂S tiré de la littérature (Figure 93) ne doivent pas être prises comme valeurs absolues de référence car le matériel d'analyse utilisé est différent de celui utilisé dans cette étude et le composé est analysé seul (pur) en matrice simple (solvant).

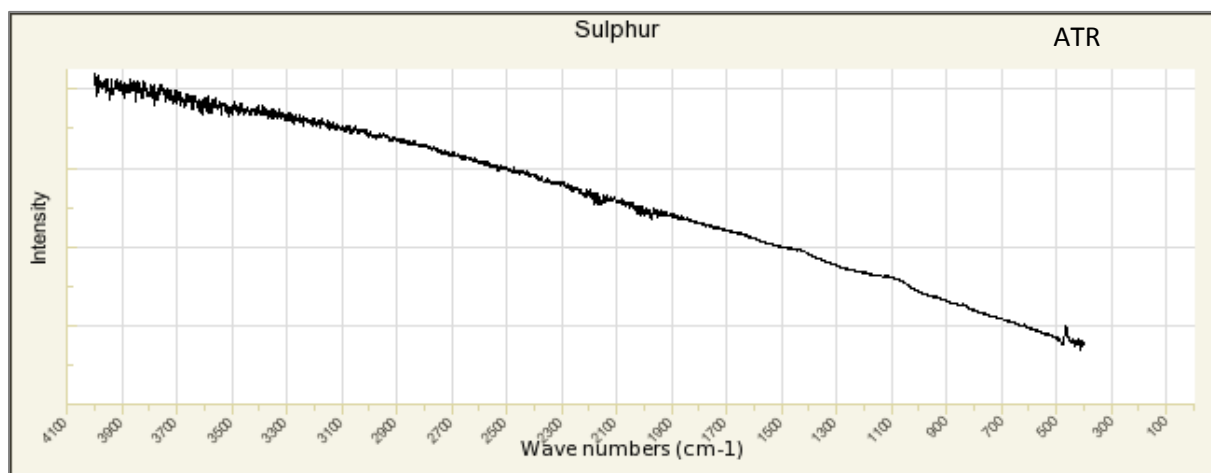


Figure 94 : Spectre IR du soufre [<http://rruff.info/sulfur/display=default/R040135>]

Annexe 4

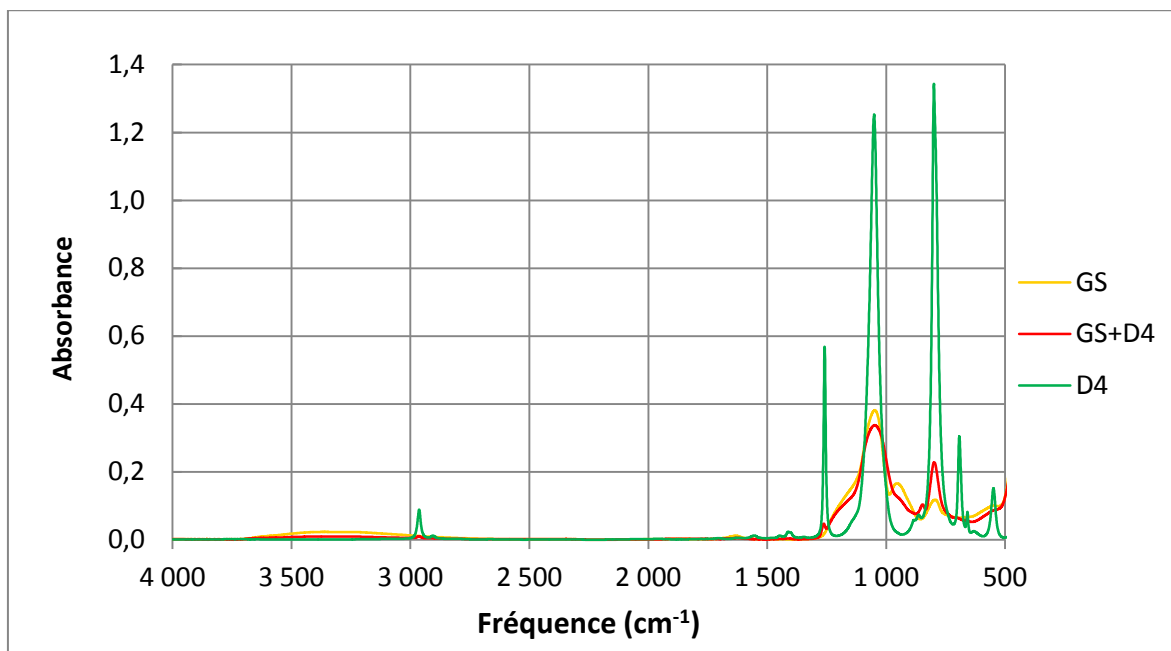


Figure 95 : Spectres FTIR du GS, GS + D4 et D4 (liquide)

Annexe 5

$$q_{\text{réf_vierge}} = \frac{m_{\text{polluant}}}{m_{\text{adsorbant}}} \quad (63)$$

Avec,

$q_{\text{réf_vierge}}$, la masse de polluant adsorbée par unité de masse d'adsorbant vierge, en $\text{g}_{\text{polluant}}/\text{g}_{\text{adsorbant_vierge}}$
 m_{polluant} , la masse de polluant adsorbée au cours de l'essai, en $\text{g}_{\text{polluant}}$
 $m_{\text{adsorbant}}$, la masse d'adsorbant vierge utilisée pour l'essai, en $\text{g}_{\text{adsorbant_vierge}}$

Et,

$$q_{\text{réf_pollué}} = \frac{m_{\text{polluant}}}{m_{\text{adsorbant}} + m_{\text{polluant}}} \quad (64)$$

Avec,

$q_{\text{réf_pollué}}$, la masse de polluant adsorbée par unité de masse d'adsorbant pollué, en $\text{g}_{\text{polluant}}/\text{g}_{\text{adsorbant} + \text{polluant}}$

Ainsi,

$$q_{\text{réf_pollué}} = \frac{q_{\text{réf_vierge}} \times m_{\text{adsorbant}}}{m_{\text{adsorbant}} + q_{\text{réf_vierge}} \times m_{\text{adsorbant}}} = \frac{q_{\text{réf_vierge}}}{1 + q_{\text{réf_vierge}}} \quad (65)$$

Références bibliographiques

- [Abatzoglou et Boivin, 2009] Abatzoglou N. et Boivin S., **2009**. *A review of biogas purification processes*. Biofuels, Bioproducts and Biorefining 3, n°1, p. 42-71.
- [Accettola et al., 2008] Accettola F., Guebitz G. et Schoeftner R., **2008**. *Siloxane removal from biogas by biofiltration: biodegradation studies*. Clean Technologies and Environmental Policy 10, n°2, p. 211-218.
- [ADEME, 2010] ADEME, **2010**. *Etude de marché de la méthanisation et des valorisations du biogaz*. ADEME et GRDF, Septembre 2010, 142 p.
- [ADEME, 2013] ADEME, **2013**. *Stockage des déchets non dangereux gérés par les collectivités - Les Prix 2012*, Octobre 2013, 30 p.
- [Adib et al., 1999a] Adib F., Bagreev A. et Bandosz T.J., **1999a**. *Effect of pH and Surface Chemistry on the Mechanism of H₂S Removal by Activated Carbons*. Journal of Colloid and Interface Science 216, n°2, p. 360-369.
- [Adib et al., 1999b] Adib F., Bagreev A. et Bandosz T.J., **1999b**. *Effect of Surface Characteristics of Wood-Based Activated Carbons on Adsorption of Hydrogen Sulfide*. Journal of Colloid and Interface Science 214, n°2, p. 407-415.
- [Adib et al., 2000] Adib F., Bagreev A. et Bandosz T.J., **2000**. *Analysis of the Relationship between H₂S Removal Capacity and Surface Properties of Unimpregnated Activated Carbons*. Environmental Science & Technology 34, n°4, p. 686-692.
- [AFNOR, 2001] AFNOR, **2001**. *Air intérieur, air ambiant et air des lieux de travail - Échantillonnage et analyse des composés organiques volatils par tube à adsorption/désorption thermique/chromatographie en phase gazeuse sur capillaire - Partie 1 : échantillonnage par pompe*. NF EN ISO 16017-1.
- [Ajhar et al., 2012] Ajhar M., Bannwarth S., Stollenwerk K.-H., Spalding G., Yüce S., Wessling M. et Melin T., **2012**. *Siloxane removal using silicone-rubber membranes*. Separation and Purification Technology 89, p. 234-244.
- [Ajhar et Melin, 2006] Ajhar M. et Melin T., **2006**. *Siloxane removal with gas permeation membranes*. Desalination 200, n°1-3, p. 234-235.
- [Ajhar et al., 2010] Ajhar M., Travesset M., Yüce S. et Melin T., **2010**. *Siloxane removal from landfill and digester gas – A technology overview*. Bioresource Technology 101, n°9, p. 2913-2923.
- [Allen et al., 1997] Allen M.R., Braithwaite A. et Hills C.C., **1997**. *Trace Organic Compounds in Landfill Gas at Seven U.K. Waste Disposal Sites*. Environmental Science & Technology 31, n°4, p. 1054-1061.
- [Alptekin et al., 2011] Alptekin G.O., Jayaraman A., Schaefer M., Ware M. et Hunt J., **2011**. *Sorbents for Biogas Purification for Fuel Cells*. In Proceedings Fuel Cell Seminar & Exposition, 2 novembre 2011, Orlando, USA.
- [Alves et al., 2013] Alves H.J., Bley Junior C., Niklevicz R.R., Frigo E.P., Frigo M.S. et Coimbra-Araújo C.H., **2013**. *Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells*. International Journal of Hydrogen Energy 38, n°13, p. 5215-5225.
- [ANR PILE-EAU-BIOGAZ, 2011] ANR PILE-EAU-BIOGAZ, **2011**. *Utilisation d'une pile à combustible SOFC opérée avec du biogaz : Etat de l'art*, Livrable ANR Hpac 2010 L1-1, projet PILE-EAU-BIOGAZ, Réf. 18646, juin 2011, 189 p.
- [Appels et al., 2008] Appels L., Baeyens J. et Dewil R., **2008**. *Siloxane removal from biosolids by peroxidation*. Energy Conversion and Management 49, n°10, p. 2859-2864.
- [Arnold, 2009] Arnold M., **2009**. *Reduction and monitoring of biogas trace compounds*. VTT, 2009, 74 p.
- [Asaoka et al., 2013] Asaoka S., Okamura H., Morisawa R., Murakami H., Fukushi K., Okajima T., Katayama M., Inada Y., Yogi C. et Ohta T., **2013**. *Removal of hydrogen sulfide using carbonated steel slag*. Chemical Engineering Journal 228, p. 843-849.

- [ATEE, 2010] ATEE, **2010**. *Biogaz et méthanisation en France : état des lieux*, 15 p.
- [Bagreev et al., 2001a] Bagreev A., Adib F. et Bandosz T.J., **2001a**. *pH of activated carbon surface as an indication of its suitability for H₂S removal from moist air streams*. Carbon 39, n°12, p. 1897-1905.
- [Bagreev et Bandosz, 2001] Bagreev A. et Bandosz T.J., **2001**. *H₂S adsorption/oxidation on unmodified activated carbons: importance of prehumidification*. Carbon 39, n°15, p. 2303-2311.
- [Bagreev et Bandosz, 2002a] Bagreev A. et Bandosz T.J., **2002a**. *H₂S Adsorption/Oxidation on Materials Obtained Using Sulfuric Acid Activation of Sewage Sludge-Derived Fertilizer*. Journal of Colloid and Interface Science 252, n°1, p. 188-194.
- [Bagreev et Bandosz, 2002b] Bagreev A. et Bandosz T.J., **2002b**. *A Role of Sodium Hydroxide in the Process of Hydrogen Sulfide Adsorption/Oxidation on Caustic-Impregnated Activated Carbons*. Industrial & Engineering Chemistry Research 41, n°4, p. 672-679.
- [Bagreev et al., 2005] Bagreev A., Katikaneni S., Parab S. et Bandosz T.J., **2005**. *Desulfurization of digester gas: prediction of activated carbon bed performance at low concentrations of hydrogen sulfide*. Catalysis Today 99, n°3-4, p. 329-337.
- [Bagreev et al., 2001b] Bagreev A., Rahman H. et Bandosz T.J., **2001b**. *Thermal regeneration of a spent activated carbon previously used as hydrogen sulfide adsorbent*. Carbon 39, n°9, p. 1319-1326.
- [Bandosz, 2002] Bandosz T.J., **2002**. *On the Adsorption/Oxidation of Hydrogen Sulfide on Activated Carbons at Ambient Temperatures*. Journal of Colloid and Interface Science 246, n°1, p. 1-20.
- [Bandosz, 2006] Bandosz T.J., **2006**. *Carbonaceous Materials as Desulfurization Media*. In: Springer. Combined and Hybrid Adsorbents Fundamentals and Applications J. M. Loureiro and M. T. Kartel, p. 145-164.
- [Bart et al., 1996] Bart H.J., Germerdonk R. et Ning P., **1996**. *Two-dimensional non-isothermal model for toluene adsorption in a fixed-bed adsorber*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 35, n°1, p. 57-64.
- [Bauer et al., 1978] Bauer H.H., Christian G.D. et O'Reilly J.E., **1978**. Instrumental analysis. Allyn and Bacon The Allyn and Bacon chemistry series, 832 p
- [Bergersen et Haarstad, 2014] Bergersen O. et Haarstad K., **2014**. *Treating landfill gas hydrogen sulphide with mineral wool waste (MWW) and rod mill waste (RMW)*. Waste Management 34, n°1, p. 141-147.
- [Biard et al., 2010] Biard P.-F., Couvert A., Renner C. et Levasseur J.-P., **2010**. *Wet scrubbing intensification applied to hydrogen sulphide removal in waste water treatment plant*. The Canadian Journal of Chemical Engineering 88, n°4, p. 682-687.
- [Biron, 2007] Biron M., **2007**. *Silicones ou siloxanes Applications*. Techniques de l'ingénieur Matériaux à propriétés mécaniques TIB535DUO, n°n2882
- [Blyholder et Bowen, 1962] Blyholder G. et Bowen D.O., **1962**. *INFRARED SPECTRA OF SULFUR COMPOUNDS ADSORBED ON SILICA-SUPPORTED NICKEL*. The Journal of Physical Chemistry 66, n°7, p. 1288-1292.
- [Bollon, 2012] Bollon J., **2012**. *Etude des mécanismes physiques et de leur influence sur la cinétique de méthanisation en voie sèche : essais expérimentaux et modélisation*. Thèse de doctorat. Villeurbanne: INSA de Lyon, 7 février 2012, 283 p.
- [Boulegue, 1978] Boulegue J., **1978**. *Solubility of Elemental Sulfur in Water at 298 K*. Phosphorous and Sulfur and the Related Elements 5, n°1, p. 127-128.
- [Boulinguez, 2010] Boulinguez B., **2010**. *Procédé d'adsorption et régénération électrochimique sur textile de carbone activé - Une solution pour la problématique des COV dans de gaz à fort potentiel énergétique*. Thèse de doctorat - Mention chimie. Rennes: Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, 3 novembre 2010, 329 p.
- [Boulinguez et Le Cloirec, 2009] Boulinguez B. et Le Cloirec P., **2009**. *Biogas pre-upgrading by adsorption of trace compounds onto granular activated carbons and an activated carbon fiber-cloth*. Water Science & technology 59, n°5, p. 935-944.

- [Boulinguez et Le Cloirec, 2010] Boulinguez B. et Le Cloirec P., **2010**. *Adsorption on Activated Carbons of Five Selected Volatile Organic Compounds Present in Biogas: Comparison of Granular and Fiber Cloth Materials*[†]. *Energy & Fuels* 24, n°9, p. 4756-4765.
- [Boulinguez et Le Cloirec, 2011] Boulinguez B. et Le Cloirec P., **2011**. *Purification de biogaz - Elimination des COV et des siloxanes*. Techniques de l'Ingénieur Nouvelles technologies, énergies renouvelables et stockage TIB594DUO, n°BE8560
- [Brasquet, 1998] Brasquet C., **1998**. *Procédés d'adsorption sur tissus de carbone active, application au traitement des eaux* Thèse de doctorat : Chimie et Microbiologie de l'eau. Pau: Université de Pau et des Pays de l'Adour, 1 juillet 1998, 322 p.
- [Brauman et al., 2008] Brauman A., Fonty G. et Roger P., **2008**. *La méthanisation dans les écosystèmes naturels et cultivés*. In: Moletta, R. *La méthanisation*. Editions Tec & Doc. Paris: Lavoisier, p. 9-59.
- [Brosillon, 2000] Brosillon S., **2000**. *Traitement des Composés Organiques Volatils (COV) par adsorption sur zéolithe. Etude du couplage absorption / adsorption appliqué au traitement de l'air*. Thèse de doctorat : Génie des procédés et de l'environnement. Toulouse: INSA de Toulouse, 14 novembre 2000, 129 p.
- [Brosillon et al., 2001] Brosillon S., Manero M.-H. et Foussard J.-N., **2001**. *Mass Transfer in VOC Adsorption on Zeolite: Experimental and Theoretical Breakthrough Curves*. *Environmental Science & Technology* 35, n°17, p. 3571-3575.
- [Bureau, 2008] Bureau P., **2008**. *Composés Organiques Volatils Siliciés (COVSi) : Développement d'un pilote de traitement des COVSi du biogaz*. Master recherche « Sciences de l'Environnement Industriel & Urbain ». Villeurbanne: INSA de Lyon, 5 septembre 2008, 53 p.
- [Cabrera-Codony et al., 2014] Cabrera-Codony A., Montes-Morán M.A., Sánchez-Polo M., Martín M.J. et Gonzalez-Olmos R., **2014**. *Biogas Upgrading: Optimal Activated Carbon Properties for Siloxane Removal*. *Environmental Science & Technology* 48, n°12, p. 7187-7195.
- [Carette et al., 1995] Carette L., Pouchol J.-M. et Guivier H., **1995**. *SiliconesSI*. Techniques de l'Ingénieur, n°A3475
- [CEN, 2002] CEN, **2002**. *Characterisation of waste - Leaching - Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges - Part 2: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 4 mm (without or with size reduction)*. EN 12457-2: 26 p.
- [CGDD, 2013] CGDD, **2013**. *Gestion des déchets : bilans 2009-2012 de la TGAP et des soutiens de l'ADEME*, Mai 2013, 74 p.
- [ChemSpider] ChemSpider. *Octamethylcyclotetrasiloxane*. [en ligne]. Disponible sur <<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.10696.html>> (consulté le 05/08/2014).
- [Chen et al., 2010] Chen Q., Wang Z., Long D., Liu X., Zhan L., Liang X., Qiao W. et Ling L., **2010**. *Role of Pore Structure of Activated Carbon Fibers in the Catalytic Oxidation of H₂S*. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49, n°7, p. 3152-3159.
- [Chottier, 2011] Chottier C., **2011**. *Composés Organiques Volatils du Silicium et sulfure d'hydrogène «Analyse – Traitement – Impact sur la valorisation des biogaz»*. Thèse de doctorat : Sciences de l'Environnement Industriel et Urbain. Villeurbanne: INSA de Lyon, 19 mai 2011, 246 p.
- [CLER, 2008] CLER, **2008**. *Biogaz et méthanisation - Note pour les comités opérationnels 10 (Energies renouvelables) et 15 (Agriculture)*, 14 p.
- [Cline et al., 2003] Cline C., Hoksberg A., Abry R. et Janssen A., **2003**. *Biological process for H₂S removal from gas streams - The Shell-Paques/Thiopaq™ gas desulfurization process*. Laurance Reid Gas Conditioning Conference (LRGCC), 23-26 février 2003, Norman (Oklahoma), USA
- [Copigneaux, 1993] Copigneaux P., **1993**. *Distillation. Absorption Colonnes garnies*. Techniques de l'ingénieur Opérations unitaires : distillation et absorption TIB324DUO, n°J2626
- [Cosoli et al., 2008] Cosoli P., Ferrone M., Pricl S. et Fermeiglia M., **2008**. *Hydrogen sulphide removal from biogas by zeolite adsorption: Part I. GCMC molecular simulations*. *Chemical Engineering Journal* 145, n°1, p. 86-92.

- [Costa et al., 1997] Costa T.M.H., Gallas M.R., Benvenuti E.V. et da Jornada J.A.H., **1997**. *Infrared and thermogravimetric study of high pressure consolidation in alkoxide silica gel powders*. Journal of Non-Crystalline Solids 220, n°2-3, p. 195-201.
- [Couenne et al., 2005] Couenne F., Jallut C. et Tayakout-Fayolle M., **2005**. *On minimal representation of heterogeneous mass transfer for simulation and parameter estimation: Application to breakthrough curves exploitation*. Computers & Chemical Engineering 30, n°1, p. 42-53.
- [Crest et al., 2009] Crest M., Chottier C., Camacho P., Ohannessian A., Chatain V. et Germain P., **2009**. *Comparison of two analytical methods to quantify volatile organo silicon compounds (VOSiC) contents in landfill biogas*. In Proceedings Sardinia 2009, 12th International Waste Management and landfill Symposium, 5-9 octobre 2009, S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy.
- [Cruz et al., 2004] Cruz P., Mendes A. et Magalhães F.D., **2004**. *High-order approximations for intra-particle mass transfer*. Chemical Engineering Science 59, n°20, p. 4393-4399.
- [De Arespacochaga et al., 2014a] De Arespacochaga N., Valderrama C., Mesa C., Bouchy L. et Cortina J.L., **2014a**. *Biogas biological desulphurisation under extremely acidic conditions for energetic valorisation in Solid Oxide Fuel Cells*. Chemical Engineering Journal 255, p. 677-685.
- [De Arespacochaga et al., 2014b] De Arespacochaga N., Valderrama C., Mesa C., Bouchy L. et Cortina J.L., **2014b**. *Biogas deep clean-up based on adsorption technologies for Solid Oxide Fuel Cell applications*. Chemical Engineering Journal 255, p. 593-603.
- [Delage, 2000] Delage F., **2000**. *Echauffement des lits de charbon actif lors de l'adsorption de composés organiques volatils : étude expérimentale et modélisation*. Thèse de doctorat : Chimie et microbiologie de l'eau. Poitiers: Université de Poitiers, 28 novembre 2000, 294 p.
- [Deloye, 2007] Deloye A., **2007**. *Combustibles solides. Charbon Échantillonnage et essais, caractérisation*. Techniques de l'ingénieur Combustibles fossiles TIB215DUO, n°BE8532
- [Dewil et al., 2006] Dewil R., Appels L. et Baeyens J., **2006**. *Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes*. Energy Conversion and Management 47, n°13-14, p. 1711-1722.
- [Energie Plus, 1998] Energie Plus, **1998**. *Biogaz les voies de valorisation*. Energie Plus n°213p.
- [Environment Agency & Scottish Environment Protection Agency, 2004] Environment Agency & Scottish Environment Protection Agency, **2004**. *Guidance on gas treatment technologies for landfill gas engines*, Landfill directive LFTGN 06, 72 p.
- [EurObserv'ER, 2012] EurObserv'ER, **2012**. *Baromètre Biogaz*. Systèmes solaires - Le journal des énergies renouvelables N°212, Décembre 2012, p. 66-79.
- [EurObserv'ER, 2013] EurObserv'ER, **2013**. *Etat des énergies renouvelables en Europe*, Edition 2013 - 13e bilan EurObserv'ER, 189 p.
- [Fiani, 2000] Fiani E., **2000**. *Adsorption de polluants gazeux sur des filtres de charbon actif. Modélisation des échanges couples de matière et de chaleur* Thèse de doctorat. Grenoble et Saint-Etienne: INP Grenoble et Ecole des Mines de Saint-Etienne, 27 janvier 2000, 265 p.
- [Finocchio et al., 2008] Finocchio E., Garuti G., Baldi M. et Busca G., **2008**. *Decomposition of hexamethylcyclotrisiloxane over solid oxides*. Chemosphere 72, n°11, p. 1659-1663.
- [Finocchio et al., 2009] Finocchio E., Montanari T., Garuti G., Pistarino C., Federici F., Cugino M. et Busca G., **2009**. *Purification of Biogases from Siloxanes by Adsorption: On the Regenerability of Activated Carbon Sorbents*. Energy & Fuels 23, n°8, p. 4156-4159.
- [Foo et Hameed, 2010] Foo K.Y. et Hameed B.H., **2010**. *Insights into the modeling of adsorption isotherm systems*. Chemical Engineering Journal 156, n°1, p. 2-10.
- [Garcia et Lercher, 1992] Garcia C.L. et Lercher J.A., **1992**. *Adsorption of hydrogen sulfide on ZSM 5 zeolites*. The Journal of Physical Chemistry 96, n°5, p. 2230-2235.
- [Gil et al., 2014] Gil R.R., Ruiz B., Lozano M.S., Martín M.J. et Fuente E., **2014**. *VOCs removal by adsorption onto activated carbons from biocollagenic wastes of vegetable tanning*. Chemical Engineering Journal 245, p. 80-88.
- [Giraudet, 2006] Giraudet S., **2006**. *Performances et sécurité des procédés de traitement des composés organiques volatils par adsorption sur charbon actif*. Thèse de doctorat - Spécialité Génie des procédés. Nantes: Ecole des Mines de Nantes, 19 décembre 2006, 209 p.

- [Gislon et al., 2013] Gislon P., Galli S. et Monteleone G., **2013**. *Siloxanes removal from biogas by high surface area adsorbents*. Waste Management 33, n°12, p. 2687-2693.
- [Godon, 2008] Godon J.-J., **2008**. *Aspects biochimiques et microbiologiques de la méthanisation*. In: Moletta, R. *La méthanisation*. Editions Tec & Doc. Paris: Lavoisier, p. 62-85.
- [GrDF, 2009] GrDF, **2009**. *Prescription techniques du distributeur GrDF. Prescription prises en applications du décrets n° 2004-555 du 15 juin 2004 relatif aux prescriptions techniques applicables aux canalisations et raccordements des installations de transport, de distribution et de stockage de gaz*, 13 p.
- [Grévillet, 2004] Grévillet G., **2004**. *Traitement d'air chargé en composés organiques volatils par adsorption sur solides microporeux*. [en ligne]. Disponible sur <<http://culturesciences.chimie.ens.fr/node/739#d0e98>> (consulté le 20/01/2014).
- [Grümping et al., 1999] Grümping R., Michalke K., Hirner A.V. et Hensel R., **1999**. *Microbial Degradation of Octamethylcyclotetrasiloxane*. Applied and Environmental Microbiology 65, n°5, p. 2279-2278.
- [Haga et al., 2008] Haga K., Adachi S., Shiratori Y., Itoh K. et Sasaki K., **2008**. *Poisoning of SOFC anodes by various fuel impurities*. Solid State Ionics 179, n°27-32, p. 1427-1431.
- [Hagmann et al., 2001] Hagmann M., Hesse E., Hentschel P. et T. B., **2001**. *Purification of biogas – Removal of volatile silicones*. In Proceedings Sardinia 2001, Eighth International Waste Management and Landfill Symposium, 1-5 octobre 2001, Santa Margherita di Pula, Cagliari, Italy.
- [Hamaguchi et al., 2005] Hamaguchi K., Nagafuji M., Yamada M. et Shimizu A., **2005**. *Method and apparatus for refining siloxane compound-containing gas by activated adsorbents and power generation facility using digestion gas*, Brevet JP 2005111377
- [Hamelink et al., 1996] Hamelink J.L., Simon P.B. et Silberhorn E.M., **1996**. *Henry's Law Constant, Volatilization Rate, and Aquatic Half-Life of Octamethylcyclotetrasiloxane*. Environmental Science & Technology 30, n°6, p. 1946-1952.
- [Hampton et al., 2010] Hampton C., Demoin D. et Glaser R.E., **2010**. *Vibrational spectroscopy tutorial: sulfur and phosphorus*. [en ligne]. Disponible sur <http://faculty.missouri.edu/~glaserr/8160f10/A03_Silver.pdf> (consulté le 03/12/2013).
- [Handke et Jastrzębski, 2004] Handke M. et Jastrzębski W., **2004**. *Vibrational spectroscopy of the ring structures in silicates and siloxanes*. Journal of Molecular Structure 704, n°1–3, p. 63-69.
- [Hem, 1960] Hem J.D., **1960**. *Some chemical relationships among sulfur species and dissolved ferrous iron : a discussion of ferrous iron activity in the presence of several species of sulfur, under a variety of Eh-pH conditions*. Geological Survey water-supply paper 1459-C. Washington, 17 p
- [Hemati] Hemati M. *L'adsorption industrielle, Notes de cours INP Toulouse - ENSIACET*. [en ligne]. Disponible sur <http://www.inp-toulouse.fr/resources/documents/TICE/G%25C3%25A9nie%2520des%2520proc%25C3%25A9d%25C3%25A9s/01Extrait_adsorption_sechage.PDF?download=true> (consulté le 20/08/2014).
- [Hernández et al., 2011] Hernández S.P., Scarpa F., Fino D. et Conti R., **2011**. *Biogas purification for MCFC application*. International Journal of Hydrogen Energy 36, n°13, p. 8112-8118.
- [Humbert et al., 2012] Humbert B., Mevellec J.-Y., Grausem J., Dossot M. et Carteret C., **2012**. *Spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge*. Techniques de l'Ingénieur Spectrométries TIB390DUO, n°P2850
- [Huppmann et al., 1996] Huppmann R., Lohoff H.W. et Schröder H.F., **1996**. *Cyclic siloxanes in the biological waste water treatment process – Determination, quantification and possibilities of elimination*. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry 354, n°1, p. 66-71.
- [Hutchins, 1973] Hutchins R., **1973**. *New method simplifies design of activated-carbon systems*. Chemical Engineering 80, n°19, p. 133-138.
- [Hwang et al., 1997] Hwang K.S., Dae Ki C., Sung Yong G. et Sung Yong C., **1997**. *Adsorption and thermal regeneration of methylene chloride vapor on an activated carbon bed*. Chemical Engineering Science 52, n°7, p. 1111-1123.

- [INERIS, 2000] INERIS, **2000**. *Seuils de Toxicité Aiguë Hydrogène Sulfuré (H₂S)*, 39 p.
- [INERIS, 2009] INERIS, **2009**. *Etude de la composition du biogaz de méthanisation agricole et des émissions en sortie de moteur de valorisation*, DRC-09-94520-13867A, 107 p.
- [Inoue et al., 2006] Inoue U., Shimada S. et Fujikawa S., **2006**. *System and method for removal of polysiloxane compound in digestion gas from waste treatment.*, Brevet JP 2006036858
- [INRS, 2005] INRS, **2005**. *Adsorption*, Traitement des gaz dangereux captés sur les lieux de travail, ED 4263, 6 p.
- [INRS, 2007] INRS, **2007**. *Absorption*, Traitement des gaz dangereux captés sur les lieux de travail, ED 4262, 4 p.
- [IUPAC, 1982] IUPAC, **1982**. *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*. Pure and Applied Chemistry 54, n°11, p. 2201-2218.
- [Jacobini, 2000] Jacobini, **2000**. *La chimie par le Web. [en ligne]*. Disponible sur <<http://iutmp.u-3mrs.fr/webchimie/deug/sem2/pdf/predomin.pdf>> (consulté le 28/07/2014).
- [Jouffrey et Karlik, 2008] Jouffrey B. et Karlik M., **2008**. *Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) Analyse chimique locale*. Techniques de l'ingénieur Essais métallographiques des métaux et alliages TIB343DUO, n°M4136
- [Karakassides et al., 1999] Karakassides M.A., Gournis D. et Petridis D., **1999**. *An infrared reflectance study of Si-O vibrations in thermally treated alkali-saturated montmorillonites*. Clay Minerals 34, n°3, p. 429-429.
- [Keller-Lehmann et al., 2006] Keller-Lehmann B., Corrie S., Ravn R., Yuan Z. et Keller J., **2006**. *Preservation and simultaneous analysis of relevant soluble sulfur species in sewage samples* **In** Proceedings Sewer Operation and Maintenance SOM 06 26-28 octobre 2006, Vienna, Austria.
- [Kim et al., 2002] Kim H., Kim Y.J., Chung J.S. et Xie Q., **2002**. *Long-Term Operation of a Biofilter for Simultaneous Removal of H₂S and NH₃*. Journal of the Air & Waste Management Association 52, n°12, p. 1389-1398.
- [Kochetkov et al., 2001] Kochetkov A., Smith J.S., Ravikrishna R., Valsaraj K.T. et Thibodeaux L.J., **2001**. *Air-water partition constants for volatile methyl siloxanes*. Environmental Toxicology and Chemistry 20, n°10, p. 2184-2188.
- [Langmuir, 1918] Langmuir I., **1918**. *THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM*. Journal of the American Chemical Society 40, n°9, p. 1361-1403.
- [Laubie, 2012] Laubie B., **2012**. *Dégradation bio-physico-chimique des élastomères silicones : Influence du catalyseur de polycondensation et impacts environnementaux* Thèse de doctorat : Spécialité Sciences de l'Environnement Industriel et Urbain. Villeurbanne: INSA de Lyon, 24 octobre 2012, 307 p.
- [Laubie et Germain, 2013] Laubie B. et Germain P., **2013**. *Fin de vie des silicones*. Techniques de l'ingénieur Génie des procédés et protection de l'environnement TIB327DUO, n°J3990
- [Le Cloirec, 2003] Le Cloirec P., **2003**. *Adsorption en traitement de l'air*. Techniques de l'Ingénieur Traitements de l'air TIB600, n°G1770
- [Lee et al., 2001] Lee S.H., Cho W.I., Song T.Y., Kim H.Y., Lee W.J., Lee Y.C. et Baek Y., **2001**. *Removal Process for Octamethylcyclotetrasiloxane from Biogas in Sewage Treatment Plant*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 7, n°5, p. 276-280.
- [Lefèbvre-Joud, 2011] Lefèbvre-Joud F., **2011**. *Fuel Cells Technology: which may be the winners ? [en ligne]*. Disponible sur <http://www.college-de-france.fr/media/jean-marie-tarascon/UPL18091_Piles_combustible_FLJ_NXPowerLite_.pdf> (consulté le 12/08/2014).
- [Luz et al., 2013] Luz A.D., Guelli Ulson de Souza S.M.d.A., da Luz C., Rezende R.V.d.P. et Ulson de Souza A.A., **2013**. *Multicomponent Adsorption and Desorption of BTX Compounds Using Coconut Shell Activated Carbon: Experiments, Mathematical Modeling, and Numerical Simulation*. Industrial & Engineering Chemistry Research 52, n°23, p. 7896-7911.

- [Mai Thi et al., 2013] Mai Thi H.H., Sergent N. et Pagnier T., **2013**. *Effect of H₂S On Ni-YSZ SOFC Anodes: A Combined In Situ Raman Spectroscopy-Impedance Spectroscopy Study*. ECS Transactions 58, n°3, p. 21-36.
- [Matsui et Imamura, 2010] Matsui T. et Imamura S., **2010**. *Removal of siloxane from digestion gas of sewage sludge*. Bioresource Technology 101, n°1, Supplement, p. S29-S32.
- [Matsuzaki et Yasuda, 2000] Matsuzaki Y. et Yasuda I., **2000**. *The poisoning effect of sulfur-containing impurity gas on a SOFC anode: Part I. Dependence on temperature, time, and impurity concentration*. Solid State Ionics 132, n°3-4, p. 261-269.
- [McLure et Neville, 1982] McLure I.A. et Neville J.F., **1982**. *The critical temperatures and pressures of hexamethyldisilimethylene, octamethylcyclotetrasiloxane, and decamethylcyclopentasiloxane*. The Journal of Chemical Thermodynamics 14, n°4, p. 385-388.
- [Meeyoo et al., 1997] Meeyoo V., Trimm D.L. et Cant N.W., **1997**. *Adsorption-Reaction Processes for the Removal of Hydrogen Sulphide from Gas Streams*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology 68, n°4, p. 411-416.
- [Meyer, 1976] Meyer B., **1976**. *Elemental sulfur*. Chemical Reviews 76, n°3, p. 367-388.
- [Michalczyk et al., 1993] Michalczyk M.J., Farneth W.E. et Vega A.J., **1993**. *High temperature stabilization of crosslinked siloxanes glasses*. Chemistry of Materials 5, n°12, p. 1687-1689.
- [Micoli et al., 2013] Micoli L., Bagnasco G. et Turco M., **2013**. *HCl removal from biogas for feeding MCFCs: Adsorption on microporous materials*. International Journal of Hydrogen Energy 38, n°1, p. 447-452.
- [Micoli et al., 2014] Micoli L., Bagnasco G. et Turco M., **2014**. *H₂S removal from biogas for fuelling MCFCs: New adsorbing materials*. International Journal of Hydrogen Energy 39, n°4, p. 1783-1787.
- [Ministère de l'écologie, 2013] Ministère de l'écologie d.d.d.e.d.l.é., **2013**. *Les objectifs de production de biogaz. [en ligne]*. Disponible sur <<http://www.developpement-durable.gouv.fr/Les-objectifs-de-production-de.html>> (consulté le 16/04/2014).
- [Moletta et Verstraete, 2008] Moletta R. et Verstraete W., **2008**. *La méthanisation dans la problématique énergétique et environnementale*. In: Moletta R. *La méthanisation*. Editions Tec & Doc. Paris: Lavoisier, p. 3-8.
- [Montanari et al., 2010] Montanari T., Finocchio E., Bozzano I., Garuti G., Giordano A., Pistarino C. et Busca G., **2010**. *Purification of landfill biogases from siloxanes by adsorption: A study of silica and 13X zeolite adsorbents on hexamethylcyclotrisiloxane separation*. Chemical Engineering Journal 165, n°3, p. 859-863.
- [Montarges-Pelletier et al., 2005] Montarges-Pelletier E., Bogenez S., Pelletier M., Razafitianamaharavo A., Ghanbaja J., Lartiges B. et Michot L., **2005**. *Synthetic allophane-like particles: textural properties*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 255, n°1-3, p. 1-10.
- [Monteleone et al., 2011] Monteleone G., De Francesco M., Galli S., Marchetti M. et Naticchioni V., **2011**. *Deep H₂S removal from biogas for molten carbonate fuel cell (MCFC) systems*. Chemical Engineering Journal 173, n°2, p. 407-414.
- [Mostbauer et al., 2014] Mostbauer P., Lombardi L., Olivieri T. et Lenz S., **2014**. *Pilot scale evaluation of the BABIU process – Upgrading of landfill gas or biogas with the use of MSWI bottom ash*. Waste Management 34, n°1, p. 125-133.
- [Mostbauer et al., 2012] Mostbauer P., Olivieri T., Lombardi L. et Paradisi A., **2012**. *Pilot-scale upgrading of landfill gas and sequestration of CO₂ by MSWI bottom ash*. ASH 2012, 25-27 Janvier 2012, Stockholm, Suède
- [Mougin et al., 2007] Mougin J., Ravel S., De vito E. et Petijean M., **2007**. *Influence of Fuel Contaminants on SOFC Operation: Effect on Performance and Degradation Mechanisms*. ECS Transactions 7, n°1, p. 459-468.
- [Mukhtar et al., 2012] Mukhtar H., Noor N.M., Nasir R. et Mohshim D.F., **2012**. *Pore Model Prediction of CH₄ Separation from H₂S using PTMSP and γ -Alumina Membranes*. World Academy of Science Engineering and Technology 70, n°6, p. 102-107.

- [Mve Mfoumou, 2012] Mve Mfoumou C., **2012**. *Piégeage du dioxyde de carbone sur solides à base de zéolithe faujasite X : adsorption seul, en mélange binaire et/ou en présence d'eau ; étude en thermodésorption*. Thèse de doctorat Chimie théorique. Poitiers: Université de Poitiers, 5 décembre 2012, 198 p.
- [Myers, 1986] Myers R.J., **1986**. *The new low value for the second dissociation constant for H₂S: Its history, its best value, and its impact on the teaching of sulfide equilibria*. Journal of Chemical Education 63, n°8, p. 687.
- [Nguyen-Thanh et Bandosz, 2005] Nguyen-Thanh D. et Bandosz T.J., **2005**. *Activated carbons with metal containing bentonite binders as adsorbents of hydrogen sulfide*. Carbon 43, n°2, p. 359-367.
- [NIST] NIST. *Hydrogen sulfide*. [en ligne]. Disponible sur <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7783064&Mask=10#Solubility> (consulté le 17/07/2014).
- [Observ'ER, 2013] Observ'ER, **2013**. *Le baromètre 2013 des énergies renouvelables électriques en France*, 4ème édition, 143 p.
- [Ohannessian, 2008] Ohannessian A., **2008**. *Composés organiques volatils du silicium : un frein à la valorisation énergétique des biogaz : "genèse et mécanismes de formation"*. Thèse de doctorat : Sciences de l'Environnement Industriel et Urbain. Villeurbanne: INSA de Lyon, 4 décembre 2008, 244 p.
- [Oshita et al., 2010] Oshita K., Ishihara Y., Takaoka M., Takeda N., Matsumoto T., Morisawa S. et Kitayama A., **2010**. *Behaviour and adsorptive removal of siloxanes in sewage sludge biogas*. Water Science and Technology 61, n°8, p. 2003-2012.
- [Papadias et al., 2012] Papadias D.D., Ahmed S. et Kumar R., **2012**. *Fuel quality issues with biogas energy – An economic analysis for a stationary fuel cell system*. Energy 44, n°1, p. 257-277.
- [Park et al., 1987] Park T., Rettich T.R., Battino R. et Wilhelm E., **1987**. *Binary gaseous diffusion coefficients VI. Chlorobenzene. 1,2-dichlorobenzene. 1,3-dichlorobenzene, 1,1,1-trichloroethane, tetrachloroethene, 1,4-dioxane and octamethylcyclotetrasiloxane with air at 1 atm and 283 K to 343 K*. Materials Chemistry and Physics 16, n°5-6, p. 397-410.
- [Parker et al., 2013] Parker T., Childs A., Pointer P., Davies S. et Morrish I., **2013**. *Field studies to understand siloxane variability and measurement error*. In Proceedings Sardinia 2013, 14th International Waste Management and Landfill Symposium, 30 septembre - 4 octobre 2013, S. Margherita di Pula, Cagliari, Italie.
- [Pérez Martínez et al., 2008] Pérez Martínez M., Cuesta Santianes M.J., Núñez Crespí S. et Cabrera Jiménez J.A., **2008**. *Utilización de biogás en pilas de combustible*. Centro de investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, VT-1/07/Ed-3, mars 2008, 68 p.
- [Perry et Green, 2008] Perry R.H. et Green D.W., **2008**. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 8^{ème} édition M. H. professional
- [Petersson et Wellinger, 2009] Petersson A. et Wellinger A., **2009**. *Biogas upgrading technologies – Developments and innovations*. IEA Bioenergy Task 37 – Energy from biogas and landfill gas, p. 20.
- [Petrov et al., 2007] Petrov O.V., Vargas-Florencia D. et Furó I., **2007**. *Surface Melting of Octamethylcyclotetrasiloxane Confined in Controlled Pore Glasses: Curvature Effects Observed by 1H NMR*. The Journal of Physical Chemistry B 111, n°7, p. 1574-1581.
- [Peu et al., 2012] Peu P., Picard S., Diara A., Girault R., Béline F., Bridoux G. et Dabert P., **2012**. *Prediction of hydrogen sulphide production during anaerobic digestion of organic substrates*. Bioresource Technology 121, p. 419-424.
- [Plee, 2003] Plee D., **2003**. *Zéolites*. Techniques de l'ingénieur Fabrication des grands produits industriels en chimie et pétrochimie TIB319DUO, n°J6675
- [Popat et Deshusses, 2008] Popat S.C. et Deshusses M.A., **2008**. *Biological Removal of Siloxanes from Landfill and Digester Gases: Opportunities and Challenges*. Environmental Science & Technology 42, n°22, p. 8510-8515.

- [Poulleau, 2002] Poulleau J., **2002**. *Caractérisation des biogaz - Bibliographie - Mesures sur sites*. INERIS, DRC-02-27158-AIRE-n°316b-JPo, 82 p.
- [Prabucki et al., 2001] Prabucki M.J., Doczyck W. et Asmus D., **2001**. *Removal of organic silicon compounds from landfill and sewer gas*. In Proceedings Sardinia 2001, Eighth International Waste Management and Landfill Symposium, 1-5 octobre 2001, Santa Margherita di Pula, Cagliari, Italie.
- [Pré et al., 2004] Pré P., Andrès Y., Gérente C. et Le Cloirec P., **2004**. *Bioprocédés en traitement de l'air – Mise en œuvre*. Techniques de l'Ingénieur Traitements de l'air TIB600, n°G1780
- [Prud'homme, 2011] Prud'homme E., **2011**. *Rôles du cation alcalin et des renforts minéraux et végétaux sur les mécanismes de formation de géopolymères poreux ou denses*. Thèse de doctorat : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface. Limoges: Université de Limoges, 20 septembre 2011, 264 p.
- [Radu-Tirnovanu, 2004] Radu-Tirnovanu D., **2004**. *Etude des propriétés épuratoires des Mâchefers d'Incinération d'Ordures Ménagères et de leur mise en œuvre*. Thèse de doctorat. Villeurbanne: INSA de Lyon, 26 novembre 2004, 253 p.
- [Raich-Montiu et al., 2014] Raich-Montiu J., Ribas-Font C., de Arespacochaga N., Roig-Torres E., Broto-Puig F., Crest M., Bouchy L. et Cortina J.L., **2014**. *Analytical methodology for sampling and analysing eight siloxanes and trimethylsilanol in biogas from different wastewater treatment plants in Europe*. Analytica Chimica Acta 812, p. 83-91.
- [Rasi et al., 2008] Rasi S., Lantelä J., Veijanen A. et Rintala J., **2008**. *Landfill gas upgrading with countercurrent water wash*. Waste Management 28, n°9, p. 1528-1534.
- [Rasi et al., 2007] Rasi S., Veijanen A. et Rintala J., **2007**. *Trace compounds of biogas from different biogas production plants*. Energy 32, n°8, p. 1375-1380.
- [RECORD, 2003] RECORD, **2003**. *Méthanisation des déchets organiques - Etude bibliographique*, n°01-0408/1A, Février 2003, 194 p.
- [RECORD, 2009a] RECORD, **2009a**. *Freins et développements de la filière biogaz : les besoins en recherche et développement*, n°07-0418/1A, Décembre 2009, 135 p.
- [RECORD, 2009b] RECORD, **2009b**. *Techniques de production d'électricité à partir de biogaz et de gaz de synthèse*, n°07-0226/1A, 253 p.
- [Reyes et al., 2013] Reyes C.A.R., Williams C. et Alarcón O.M.C., **2013**. *Nucleation and growth process of sodalite and cancrinite from kaolinite-rich clay under low-temperature hydrothermal conditions*. Materials Research 16, p. 424-438.
- [Rezzadori et al., 2012] Rezzadori K., Benedetti S. et Amante E.R., **2012**. *Proposals for the residues recovery: Orange waste as raw material for new products*. Food and Bioproducts Processing 90, n°4, p. 606-614.
- [Ricaurte Ortega, 2009] Ricaurte Ortega D., **2009**. *Etude du traitement des siloxanes par adsorption sur matériaux poreux : application au traitement des biogaz*. Thèse de doctorat : Sciences pour l'ingénieur, Génie des procédés. Nantes: Ecole des Mines de Nantes, 8 décembre 2009, 164 p.
- [Ricaurte Ortega et Subrenat, 2009] Ricaurte Ortega D. et Subrenat A., **2009**. *Siloxane treatment by adsorption into porous materials*. Environmental Technology 30, n°10, p. 1073-1083.
- [Rojas Devia, 2013] Rojas Devia C., **2013**. *Biogaz en vue de son utilisation en production d'énergie : séparation des siloxanes et du sulfure d'hydrogène*. Thèse de doctorat. Nantes: Ecole Nationale Supérieure des Mines, 11 février 2013, 202 p.
- [Roustan, 2004] Roustan M., **2004**. *Absorption en traitement d'air*. Techniques de l'Ingénieur Traitements de l'air TIB600, n°G1750
- [Ruthven, 1984] Ruthven D.M., **1984**. *Principles of adsorption and adsorption processes*. John Wiley & Sons, 433 p
- [Sandelli et Spiegel, 1992] Sandelli G.J. et Spiegel R.J., **1992**. *Fuel cell energy recovery from landfill gas*. Journal of Power Sources 37, n°1-2, p. 255-264.
- [Sandelli et al., 1994] Sandelli G.J., Trocciola J.C. et Spiegel R.J., **1994**. *Landfill gas pretreatment for fuel cell applications*. Journal of Power Sources 49, n°1-3, p. 143-149.

- [Sarperi et al., 2014] Sarperi L., Surbrenat A., Kerihuel A. et Chazarenc F., **2014**. *The use of an industrial by-product as a sorbent to remove CO₂ and H₂S from biogas*. Journal of Environmental Chemical Engineering 2, n°2, p. 1207-1213.
- [Sasaki et al., 2007] Sasaki K., Adachi S., Haga K., Uchikawa M., Yamamoto J., Iyoshi A., Chou J.-T., Shiratori Y. et Itoh K., **2007**. *Fuel Impurity Tolerance of Solid Oxide Fuel Cells*. ECS Transactions 7, n°1, p. 1675-1683.
- [Schieder et al., 2003] Schieder D., Quicker P., Schneider R., Winter H., Prechtel S. et Faulstich M., **2003**. *Microbiological removal of hydrogen sulfide from biogas by means of a separate biofilter system: experience with technical operation*. Water Science & Technology 48, n°4, p. 209-212.
- [Schweich, 2001] Schweich D., **2001**. *Génie de la réaction chimique*. Traité de Génie des Procédés - Lavoisier Tec&Doc. Paris, 610 p
- [Schweigkofler et Niessner, 1999] Schweigkofler M. et Niessner R., **1999**. *Determination of Siloxanes and VOC in Landfill Gas and Sewage Gas by Canister Sampling and GC-MS/AES Analysis*. Environmental Science & Technology 33, n°20, p. 3680-3685.
- [Schweigkofler et Niessner, 2001] Schweigkofler M. et Niessner R., **2001**. *Removal of siloxanes in biogases*. Journal of Hazardous Materials 83, n°3, p. 183-196.
- [Sercu et al., 2005] Sercu B., Núñez D., Van Langenhove H., Aroca G. et Verstraete W., **2005**. *Operational and microbiological aspects of a bioaugmented two-stage biotrickling filter removing hydrogen sulfide and dimethyl sulfide*. Biotechnology and Bioengineering 90, n°2, p. 259-269.
- [Seredych et al., 2008] Seredych M., Strydom C. et Bandosz T.J., **2008**. *Effect of fly ash addition on the removal of hydrogen sulfide from biogas and air on sewage sludge-based composite adsorbents*. Waste Management 28, n°10, p. 1983-1992.
- [Shen et al., 2014] Shen Y., Zhao P. et Shao Q., **2014**. *Porous silica and carbon derived materials from rice husk pyrolysis char*. Microporous and Mesoporous Materials 188, p. 46-76.
- [Shin et al., 2002] Shin H.-C., Park J.-W., Park K. et Song H.-C., **2002**. *Removal characteristics of trace compounds of landfill gas by activated carbon adsorption*. Environmental Pollution 119, n°2, p. 227-236.
- [Shiratori et al., 2008] Shiratori Y., Oshima T. et Sasaki K., **2008**. *Feasibility of direct-biogas SOFC*. International Journal of Hydrogen Energy 33, n°21, p. 6316-6321.
- [Sigma-Aldrich] Sigma-Aldrich. *Technical Information Bulletin AL-143: Mineral Adsorbents, Filter Agents and Drying Agents - Molecular Sieves*. [en ligne]. Disponible sur <http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/chemical-synthesis/learning-center/technical-bulletins/al-1430/molecular-sieves.html> (consulté le 01/12/2013).
- [Singhal, 2000] Singhal S.C., **2000**. *Advances in solid oxide fuel cell technology*. Solid State Ionics 135, n°1-4, p. 305-313.
- [Soreanu et al., 2011] Soreanu G., Béland M., Falletta P., Edmonson K., Svoboda L., Al-Jamal M. et Seto P., **2011**. *Approaches concerning siloxane removal from biogas—a review*. Canadian Biosystems Engineering 53, p. 8.1-8.18.
- [Souto F. Da Silva, 2010] Souto F. Da Silva I., **2010**. *Epuration du biogaz par adsorption avant valorisation énergétique*. Projet de fin d'études. Villeurbanne: INSA de Lyon, juin 2010, 51 p.
- [Spiegel et Preston, 2003a] Spiegel R.J. et Preston J.L., **2003a**. *Technical assessment of fuel cell operation on anaerobic digester gas at the Yonkers, NY, wastewater treatment plant*. Waste Management 23, n°8, p. 709-717.
- [Spiegel et Preston, 2003b] Spiegel R.J. et Preston J.L., **2003b**. *Technical assessment of fuel cell operation on landfill gas at the Groton, CT, landfill*. Energy 28, n°5, p. 397-409.
- [Spiegel et al., 1999] Spiegel R.J., Preston J.L. et Trocciola J.C., **1999**. *Fuel cell operation on landfill gas at Penrose Power Station*. Energy 24, n°8, p. 723-742.
- [Steijns et al., 1976] Steijns M., Derks F., Verloop A. et Mars P., **1976**. *The mechanism of the catalytic oxidation of hydrogen sulfide: II. Kinetics and mechanism of hydrogen sulfide oxidation catalyzed by sulfur*. Journal of Catalysis 42, n°1, p. 87-95.

- [Steijns et Mars, 1974] Steijns M. et Mars P., **1974**. *The role of sulfur trapped in micropores in the catalytic partial oxidation of hydrogen sulfide with oxygen*. Journal of Catalysis 35, n°1, p. 11-17.
- [Stevens et al., 1971] Stevens R.K., Mulik J.D., O'Keeffe A.E. et Krost K.J., **1971**. *Gas chromatography of reactive sulfur gases in air at the parts-per-billion level*. Analytical Chemistry 43, n°7, p. 827-831.
- [Sun et Meunier, 2003] Sun L.-M. et Meunier F., **2003**. *Adsorption – Aspects théoriques*. Techniques de l'Ingénieur Opérations unitaires : extractions fluide/fluide et fluide/solide TIB332DUO, n°J2730
- [Syed et al., 2006] Syed M., Soreanu G., Falletta P. et Béland M., **2006**. *Removal of hydrogen sulfide from gas streams using biological processes – A review*. Canadian Biosystems Engineering 48, p. 2.1-2.14.
- [Tanada et Boki, 1974] Tanada S. et Boki K., **1974**. *Properties of various Adsorbents for Removal of hydrogen Sulfide Gas*. Chemical and Pharmaceutical Bulletin 22, n°11, p. 2703-2709.
- [Tranchant, 1996] Tranchant J., **1996**. *Chromatographie en phase gazeuse*. Techniques de l'ingénieur Chromatographie et techniques séparatives TIB385DUO, n°P1485
- [Triki, 2008] Triki M., **2008**. *Cavités optiques de haute finesse pour la mesure de composés à l'état de trace en phase gazeuse*. Thèse de doctorat : Physique de la Matière Condensée et du Rayonnement. Grenoble: Université Joseph Fourier, 29 septembre 2008, 154 p.
- [Truong et Abatzoglou, 2005] Truong L.V.A. et Abatzoglou N., **2005**. *A H₂S reactive adsorption process for the purification of biogas prior to its use as a bioenergy vector*. Biomass and Bioenergy 29, n°2, p. 142-151.
- [Urban et al., 2009] Urban W., Lohmann H. et Gómez J.I.S., **2009**. *Catalytically upgraded landfill gas as a cost-effective alternative for fuel cells*. Journal of Power Sources 193, n°1, p. 359-366.
- [Van Niel, 1932] Van Niel C.B., **1932**. *On the morphology and physiology of the purple and green sulphur bacteria*. Archiv für Mikrobiologie 3, n°1, p. 1-112.
- [Varaprath et al., 2006] Varaprath S., Stutts D. et Kozerski G., **2006**. *A Primer on the Analytical Aspects of Silicones at Trace Levels-Challenges and Artifacts – A Review*. Silicon Chemistry 3, n°1, p. 79-102.
- [Vatani et al., 2007] Vatani A., Mehrpooya M. et Gharagheizi F., **2007**. *Prediction of standard enthalpy of formation by a QSPR model*. International Journal of Molecular Sciences 8, n°5, p. 407-432.
- [Verdesis] Verdesis. *Méthanisation et Valorisation du biogaz - Traitement*. [en ligne]. Disponible sur <<http://www.verdesis.net/valorisation/traitement.html>> (consulté le 17/08/2014).
- [Villiermaux, 1993] Villiermaux J., **1993**. *Génie de la réaction chimique - conception et fonctionnement des réacteurs*. 2^e édition - Lavoisier Tec&Doc. Paris, 448 p
- [Wagman et al., 1982] Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., Schumm R.H. et Halow I., **1982**. *The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units*. DTIC Document.
- [Wallace et al., 2014] Wallace R., Seredych M., Zhang P. et Bandosz T.J., **2014**. *Municipal waste conversion to hydrogen sulfide adsorbents: Investigation of the synergistic effects of sewage sludge/fish waste mixture*. Chemical Engineering Journal 237, p. 88-94.
- [Wang et al., 2013] Wang N., Park J. et Ellis T.G., **2013**. *The mechanism of hydrogen sulfide adsorption on fine rubber particle media (FRPM)*. Journal of Hazardous Materials 260, p. 921-928.
- [Wheless et Pierce, 2004] Wheless E. et Pierce J., **2004**. *Siloxanes in landfill and digester gas update*. In Proceedings SWANA 2004, 27th Landfill Gas Symposium, 22-25 mars 2004, San Antonio, Texas, USA.
- [Wikipédia] Wikipédia. *Gel de silice*. [en ligne]. Disponible sur <http://fr.wikipedia.org/wiki/Gel_de_silice> (consulté le 05/08/2014).
- [Wikipédia] Wikipédia. *Zéolithe*. [en ligne]. Disponible sur <<http://fr.wikipedia.org/wiki/Z%C3%A9olithe>> (consulté le 25/06/2011).
- [Wirth et al., 2014] Wirth E., Guitteny F. et Mathonat C., **2014**. *Thermogravimétrie*. Techniques de l'ingénieur Méthodes thermiques d'analyse TIB384DUO, n°P1260

- [Wright, 1968] Wright A.C., **1968**. *HIGH- AND LOW- SILICA FAUJASITES:A SUBSTITUTIONAL SERIES*. The American Mineralogist 53, p. 1293-1303.
- [Xuan et al., 2009] Xuan J., Leung M.K.H., Leung D.Y.C. et Ni M., **2009**. *A review of biomass-derived fuel processors for fuel cell systems*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 13, n°6–7, p. 1301-1313.
- [Yan et al., 2004] Yan R., Chin T., Ng Y.L., Duan H., Liang D.T. et Tay J.H., **2004**. *Influence of Surface Properties on the Mechanism of H₂S Removal by Alkaline Activated Carbons*. Environmental Science & Technology 38, n°1, p. 316-323.
- [Yan et al., 2002] Yan R., Liang D.T., Tsen L. et Tay J.H., **2002**. *Kinetics and Mechanisms of H₂S Adsorption by Alkaline Activated Carbon*. Environmental Science & Technology 36, n°20, p. 4460-4466.
- [Yang, 2003] Yang R.T., **2003**. Adsorbents Fundamentals and Applications. Hoboken, New Jersey, Etats-Unis, 410 p
- [Young, 1972] Young C.L., **1972**. *Equilibrium properties of octamethylcyclotetrasiloxane near its critical point and applicability of the principle of corresponding states*. The Journal of Chemical Thermodynamics 4, n°1, p. 65-75.
- [Zhdanov et al., 1989] Zhdanov S.P., Titova T.I., Kosheleva L.S. et Lutz W., **1989**. *Effect of hydrothermal dealumination of a synthetic faujasite by IR spectroscopy*. Pure & Appl. Chem. 61, n°11, p. 1977-1980.

THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : SIGOT

DATE de SOUTENANCE : 20 octobre 2014

Prénoms : Léa, Anna

TITRE : Epuration fine des biogaz en vue d'une valorisation énergétique en pile à combustible de type SOFC – Adsorption de l'octaméthylcyclotétrasiloxane et du sulfure d'hydrogène.

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2014ISAL0098

Ecole doctorale : Ecole doctorale de Chimie de Lyon

Spécialité : Science et Technique du Déchet

RESUME :

Les composés traces présents dans les biogaz sont un frein à leur valorisation énergétique. Trois familles ont été identifiées comme particulièrement nocives pour les catalyseurs des reformeurs externes et pour l'anode des piles à combustible de type SOFC : les composés soufrés, siliciés et chlorés. Un traitement poussé du biogaz est donc indispensable pour une telle application.

Ce travail à caractère expérimental s'intéresse au développement d'un système de traitement d'affinage destiné à l'adsorption de ces composés. Des matériaux adsorbants ont été sélectionnés pour leur efficacité dans l'élimination du sulfure d'hydrogène (H_2S – composé soufré), de l'octaméthylcyclotétrasiloxane (D4 – composé silicié) et du *cis*-1,2-dichloroéthène ($C_2H_2Cl_2$ – composé chloré), molécules cibles représentatives des trois familles préjudiciables. La zéolithe étudiée présente la meilleure efficacité d'élimination de l' H_2S , tandis que le gel de silice est plus adapté à l'adsorption du D4. Une étude paramétrique a mis en évidence l'influence de la hauteur de lit d'adsorbant, de la concentration en polluant, du débit de gaz, de la présence de composés traces en mélange et de l'humidité sur les performances épuratoires. Des essais sur un biogaz brut d'installation de stockage de déchets non dangereux ont montré qu'il est possible de maintenir une concentration en H_2S sous le seuil de tolérance de 1 ppmv $_{H_2S}$ du reformeur.

En s'appuyant sur des caractérisations physico-chimiques des adsorbants, des hypothèses concernant les mécanismes de rétention ont été proposées pour les couples zéolithe + H_2S et gel de silice + D4. L' H_2S est adsorbé puis oxydé en soufre élémentaire à la surface de la zéolithe. Lors de l'adsorption sur gel de silice, le D4 semble polymériser en surface. Ces deux phénomènes empêchent la régénération des adsorbants.

Une première approche de modélisation des phénomènes d'adsorption pour le couple gel de silice + D4 a permis de déterminer le coefficient global de transfert de masse. Les courbes de percée obtenues expérimentalement pour différentes masses d'adsorbant ont été simulées avec succès.

Des « règles de dimensionnement » ont été proposées pour un dimensionnement industriel d'un traitement d'affinage pour une valorisation en SOFC. L'analyse technico-économique a montré que la filière SOFC envisagée est viable techniquement, mais pas économiquement, la technologie SOFC étant encore trop coûteuse par rapport aux techniques de valorisation conventionnelles. Toutefois, la solution semble prometteuse d'un point de vue environnemental.

MOTS-CLES :

Biogaz, Valorisation énergétique, Pile à combustible, SOFC, Epuration des biogaz, Adsorption, Courbe de percée, Mécanismes d'adsorption, Sulfure d'hydrogène (H_2S), Octaméthylcyclotétrasiloxane (D4), Composés organiques volatils du silicium (COVSi), *Cis*-1,2-dichloroéthène, Zéolithe, Gel de silice, Charbon actif, Charbon actif imprégné.

Laboratoire (s) de recherche :

Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale (LGCIE) – EA 4126

Directeur de thèse:

Belkacem Benadda (directeur)

Gaëlle Ducom (co-directrice)

Président de jury : Patrick Germain

Composition du jury :

Jean-Louis Fanlo (rapporteur)

Patrick Germain

Christian Jallut

Marie-Hélène Manéro (rapporteur)

Vincent Paradowski

Carlos Peregrina